

ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 28 № 4
2023**

THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.28. Iss.4



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
- ✓ Проведение исследовательских работ в области коррозии, электрохимии и материаловедения
- ✓ Услуги в области охраны интеллектуальной собственности и авторского права
- ✓ Разработка, выбор оптимальных технологий, поставка материалов для противокоррозионной защиты продукции машиностроения и производственных объектов

www.cartec-com.ru
Тел.: +7-985-776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru

Новогодний выпуск



ИЛ «Топлива, масла, добавки»

Испытательная лаборатория «Топлива, масла, добавки» (ИЛ «ТМД», аттестат аккредитации ТЭК RU. 03 ЮЛ 22-Кор-023) создана совместно ФГУП «Институт горючих ископаемых» (ФГУП «ИГИ»), АНО «Центральный научно-исследовательский институт коррозии и сертификации» (АНО «ЦНИИКС») и Коррозионной Ассоциацией российского топливно-энергетического комплекса (ООО «КАРТЭК»).

Лаборатория проводит все виды испытаний, в том числе сертификационных, исследования, обследования, анализы масел, смазок, добавок и присадок, охлаждающих жидкостей, твердых и жидких полезных ископаемых, химпродуктов и оборудования, использующихся для повышения нефтеотдачи пластов и в горнодобывающей промышленности. По результатам работ оформляются сертификаты, официальные протоколы и заключения.

Лабораторией также выполняются работы по целенаправленному улучшению потребительских и эксплуатационных свойств химпродуктов и оборудования, применяемых при добыче и транспортировке горючих полезных ископаемых.

+7 985-776-10-21

+7 916-233-96-59

e-mail: cartec-com@mail.ru



Дорогие друзья,

Самые приятные дни в году – предновогодние. Огоньки, елочки, приятные новогодние запахи, уже оформленная подписка на журнал «Практика противокоррозионной защиты» на будущий год – все это создает настроение уюта и праздника. Все плохое, конечно же, останется в уходящем году, а в новом году все, как обычно, будет хорошо.

Новый год – год Дракона. Вот он на обложке журнала – отечественный дракон из Липецкой области. Он символизирует наше с Вами, друзья, сотрудничество: журнал «Практика противокоррозионной защиты» (центральная голова), авторы (справа), читатели (слева). Все вместе мы – единый могучий организм. У коррозии нет шансов.

Редакция.





**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 28 № 4 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
<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

БУГАЙ Дмитрий Ефимович, доктор технических наук,
профессор Уфимского государственного нефтяного
технического университета, г. Уфа, Российская Федерация

ВАГАПОВ Руслан Кизитович, доктор технических наук,
начальник лаборатории Корпоративного научно-технического
центра коррозионного мониторинга и защиты от коррозии
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, Российская Федерация

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

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 4 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
<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

Dmitry E. BUGAI, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ufa
State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

Ruslan K. VAGAPOV, Doctor of Technical Sciences, Head
laboratories of the Corporate Scientific and Technical Center for
Corrosion Monitoring and corrosion protection OOO Gazprom
VNIIGAZ, Moscow, Russian Federation

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

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

Ruslan K. VAGAPOV, Doctor of Technical Sciences, Head
laboratories of the Corporate Scientific and Technical Center for
Corrosion Monitoring and corrosion protection OOO Gazprom
VNIIGAZ, Moscow, Russian Federation

Dmitry E. Bugai, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ufa
State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

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:

ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

Р.К. Вагапов, К.И. Ибатуллин

О коррозионной агрессивности эксплуатационных условий на инфраструктурных объектах подземных хранилищ газа..... 7

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

А.Г. Ракоч, Чан Ван Туан, Е.П. Монахова

Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными плазменно-электролитическими покрытиями..... 18

И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Н.И. Ганиева, Х.М. Ходжаназаров, Ё.Дж. Холов, И.Т. Амонзода

Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кадмием в растворе NaCl..... 22

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

В.И. Хижняков, А.В. Негодин, В.С. Калиниченко

Распределение тока катодной защиты и остаточной коррозии в дефектах изоляции магистральных нефтегазопроводов большого диаметра..... 30

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

О.И. Зайцев, А.В. Черепаха, М.Р. Эренбург, В.Л. Филиппов, А.В. Руднев

Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата..... 40

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2023 ГОДУ 49

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 51

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:

EQUIPMENT FOR OIL AND GAS PRODUCTION AND OIL AND GAS PROCESSING – CORROSION AND PROTECTION

R.K. Vagapov, K.A. Ibatullin

On the corrosive aggressiveness of operating conditions at infrastructure facilities of underground gas storage facilities..... 7

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

A.G. Rakoch, Van Tuan Tran, E.P. Monakhova

Electrochemical behavior and corrosion resistance of wrought aluminum alloys with decorative black plasma-electrolytic coatings of silicon-on-sapphire chip substrates..... 18

I.N. Ganiev, J.H. Jayloev, N.I. Ganieva, Kh.M. Khojanazarov, O.J. Kholov, I.T. Amonzoda

Anode behavior of E-AlMgSi (“Aldrey”) conductive aluminium alloy with cadmium in NaCl solution..... 22

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

A.S. Kalinichenko, I.D. Tychinskaya, V.L. Basinyuk

Distribution of cathodic protection current and residual corrosion in insulation defects of large-diameter oil and gas pipelines..... 30

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

O.I. Zaytsev, A.V. Cherepakha, M.R. Ehrenburg, V.L. Filippov, A.V. Rudnev

Electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate-based solutions..... 40

LIST OF ARTICLES PUBLISHED IN 2023 49

SERTIFICATION..... 51

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



Подписка на 2024 год продолжается!

Уважаемые коллеги!

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

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

Стоимость годовой подписки печатной версии – 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.



**ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДО-
БЫЧИ И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ
– КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

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

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-1

**О коррозионной агрессивности эксплуатационных условий
на инфраструктурных объектах подземных хранилищ газа**

Р.К. Вагапов[✉], К.А. Ибатуллин

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
142717, Российская федерация, Московская обл., г.о. Ленинский,
п. Развилка, ул. Газовиков, здание 15, строение 1

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. Закачиваемый или отбираемый из подземных хранилищ газ отличается присутствием коррозионно-агрессивных диоксида углерода и сероводорода (из попутного нефтяного газа нефтяных месторождений или угольных пластов). В таких средах в присутствии влаги будут возникать условия для протекания углекислотной или сероводородной коррозии. Однако ранее исследований проблем внутренней коррозии на объектах подземных хранилищ газа не проводилось, несмотря на их широкое распространение (на территории России ПАО «Газпром» эксплуатирует 23 таких хранилища газа). По данным ООО «Газпром ВНИИГАЗ», является неправильным применение для таких условий испытаний в паровой фазе (без контакта металла с водной средой), что приводит к заниженным скоростям коррозии, не отражающим реальной коррозионной ситуации на подземных хранилищах газа. К таким же ошибочным результатам приводит использование моделей (программ типа Norsok или др.) для расчета теоретической скорости коррозии стали, эксплуатируемой в подземных хранилищах газа, т.к. они разрабатывались для совершенно других условий углекислотной коррозии на нефтепроводах. Единственно правильным для получения достоверных коррозионных данных является проведение модельных коррозионных испытаний. По результатам анализа эксплуатационных параметров и проведенных ООО «Газпром ВНИИГАЗ» изысканий было определено, что наиболее оптимально имитируют агрессивность сред подземных хранилищ газа 2 вида испытаний – в условиях конденсации влаги на металле и в условиях переменного смачивания стальной поверхности на разработанном нами испытательном коррозионном стенде. Проведенные ООО «Газпром ВНИИГАЗ» имитационные испытания показали повышенную скорость внутренней коррозии углеродистых и низколегированных сталей (до 1...4 мм/год) при типичных для подземных хранилищ газа коррозионно-опасных параметрах. При испытаниях наблюдается повышенная локализация углекислотной и сероводородной коррозий. При таких коррозионно-активных условиях основными способами защиты объектов подземных хранилищ газа будут либо применение ингибиторов коррозии, либо замена материально-го исполнения на коррозионно-стойкие стали.

Ключевые слова: внутренняя коррозия, подземное хранилище газа, углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, конденсация влаги, скорость коррозии.

Для цитирования: Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. О коррозионной агрессивности эксплуатационных условий на инфраструктурных объектах подземных хранилищ газа // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-1

Статья получена: 16.10.2023, опубликована 01.12.2023.

**On the corrosive aggressiveness of operating conditions at infrastructure
facilities of underground gas storage facilities**

R.K. Vagapov[✉], K.A. Ibatullin

LLC Gazprom VNIIGAZ,
bld. 1, 15, st. Gazovikov, Razvilka, Leninsky municip.,
Moscow region, 142717, Russian Federation

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Gas injected or withdrawn from underground storage facilities is characterized by the presence of corrosive carbon dioxide and hydrogen sulfide (from associated petroleum gas from oil fields or coal seams). In such environments, in the presence of moisture, conditions will arise for carbon dioxide or hydrogen sulfide corrosion to occur. However, there have been no previous studies of the problems of internal corrosion at

underground gas storage facilities, despite their widespread distribution (PJSC Gazprom operates 23 such gas storage facilities in Russia). According to Gazprom VNIIGAZ LLC, it is incorrect to use tests in the vapor phase for such conditions (without contact of the metal with the aqueous environment), which leads to underestimated corrosion rates, not reflecting the real corrosion situation in underground gas storage facilities. The same erroneous results are obtained by using models (programs such as Norsok or others) to calculate the theoretical corrosion rate of steel used in underground gas storage facilities, because they were developed for completely different conditions of carbon dioxide corrosion on oil pipelines. The only correct way to obtain reliable corrosion data is to conduct model corrosion tests. Based on the results of the analysis of operational parameters and the research carried out by Gazprom VNIIGAZ LLC, it was determined that the most optimally simulate the aggressiveness of the environments of underground gas storage facilities are 2 types of tests - under conditions of moisture condensation on the metal and under conditions of variable wetting of the steel surface on a corrosion test bench developed by us. Simulation tests carried out by Gazprom VNIIGAZ LLC showed an increased rate of internal corrosion of carbon and low-alloy steels (up to 1...4 mm/year) with corrosion-hazardous parameters typical for underground gas storage facilities. During testing, increased localization of carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion is observed. Under such corrosive conditions, the main methods of protecting underground gas storage facilities will be either the use of corrosion inhibitors or the replacement of material design with corrosion-resistant steel.

Keywords: internal corrosion, underground gas storage, carbon dioxide corrosion, hydrogen sulfide corrosion, moisture condensation, corrosion rate.

For citation: Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. (2023). On the corrosive aggressiveness of operating conditions at infrastructure facilities of underground gas storage facilities. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-1

Received: October 16, 2023. Published: December 01, 2023.

Введение

Закачка газа, его нагнетание в искусственную газовую залежь при заданных технологических показателях является важной процедурой в газотранспортной системе. В газодобывающих странах для этих целей существует система подземных хранилищ газа (ПХГ), неотъемлемая часть снабжения потребителей природным газом [1-3]. По данным [4], на территории России ПАО «Газпром» эксплуатирует 23 ПХГ. В зарубежных странах также развита система ПХГ [5], в том числе в Иране [6], Китае [7], Азербайджане [8] и Европе [9]. Преимущественно их размещают в истощенных газовых или газоконденсатных месторождениях, в водоносных пластах или в соляных кавернах.

Отбор газа из ПХГ является практически таким же технологическим процессом, как и его добыча из газовых месторождений. Проходя по трубопроводам, он поступает на газосборные пункты, где собирается в газосборный коллектор. В процессе хранения в пластовых условиях газ увлажняется пластовыми или конденсационными водами. Далее газ поступает на установку сепарации для отделения влаги и других примесей (частиц) [10]. Как показывает анализ, на этапах эксплуатации объектов ПХГ может происходить конденсация влаги при градиенте температур и/или вынос пластовой воды из скважины. В соответствии с нормативны-

ми требованиями к магистральному газу, в нем может содержаться до 2,4 моль% диоксида углерода (CO_2). В ПХГ может также добавляться попутный нефтяной газ, отличающийся наличием сероводорода (H_2S). В таких средах и в присутствии влаги на ПХГ будут создаваться условия для протекания углекислотной (УКК) или сероводородной коррозии (СВК).

Среди осложнений работы ранее рассматривались многие вопросы: ремонт [11], флюидодинамика в газовых резервуарах [12], деформационные процессы [13], изоляционные работы [14], диагностика технического состояния скважин [15], контроль утечек [16], мониторинг состояния и пожарная безопасность ПХГ [17]. Однако важная проблема развития внутренней коррозии и ее влияния на безопасность эксплуатации ПХГ не получила должного внимания. С учетом определенной схожести коррозионно-агрессивных факторов как при добыче газа, так и при его подземном хранении, за основу могут быть взяты некоторые методические подходы, принятые для промышленных объектов и газопроводов [18], с учетом особенностей эксплуатации ПХГ. Целью данной статьи являются выбор методов испытаний и исследование коррозионной опасности, которой подвергается скважинное оборудование и трубопроводы при закачке и извлечении газа на ПХГ.

Методика проведения испытаний

Для проведения коррозионных испытаний были использованы два следующих вида испытаний. Во-первых, это испытания при конденсации влаги или *top-of-line corrosion* (TOL), когда коррозионные проявления возникают внутри газопровода (в верхней его части) при снижении температуры газа по мере его транспортировки внутри скважины и трубопроводов. Они преимущественно возникают на первых участках трубы при наибольшем градиенте температур. Описание данного вида испытаний (метод 1) было приведено нами в [19]. Данный тип воды называется конденсационным и характеризуется низкой минерализацией. Далее выпавшая конденсационная вода продолжает движение по нижней образующей трубы отдельно (при отсутствии других типов вод) или смешиваясь с более минерализованной пластовой водой (МВ), которая может отбираться из ПХГ вместе с газом. Для имитации прерывистого движения по газосборному коллектору потока воды (конденсационной и/или пластовой природы), характеризующегося попеременным смачиванием/несмачиванием внутренней поверхности газопровода, был разработан и использован испытательный коррозионный стенд (метод 2) [20].

В качестве водной фазы при гравиметрических испытаниях использовали многокомпонентные модели конденсационной МВ1 (с минерализацией 1 г/дм³) и пластовой МВ2 и МВ3 (с минерализацией 11 и 24,5 г/дм³ соответственно) вод. Продолжительность испытаний стальных образцов по методам 1 и 2 составляла 720 часов.

Оценку по результатам испытаний общей (равномерной) скорости коррозии $K_{\text{общ}}$ проводили по потере массы образца. Дополнительно определяли скорости питтинговой (локальной, неравномерной) коррозии – по глубине коррозионного поражения по величине среднего $K_{\text{лок}}$ (путем усреднения полученных значений) [19].

Съемка методом рентгеновской дифракции (XRD) проводилась на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) с вертикальной θ - θ геометрией Брэгга – Брентано. Использовалась рентгеновская трубка

с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки $U=40$ kV, $I=30$ mA). Регистрация квантов дифрагированного рентгеновского излучения осуществлялась позиционно-чувствительным детектором MYTHEN2 R 1D. Кристаллические фазы идентифицировали путем сравнения рефлексов, полученных от исследуемого образца, с эталонными дифрактограммами соединений из международной базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2 Release 2014. Соотношение кристаллических фаз определяли по методу Ритвельда. Использовали программные комплексы Crystallographica Search-Match version 3.1.0.2 и Siroquant version 3.0.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на широкое распространение ПХГ, как показал проведенный нами анализ, крупных коррозионных исследований по данной теме не проводилось ни в российской, ни в зарубежной практике. Одной из первых была работа [21], где рассмотрена проблема коррозии ПХГ в аспекте использования CO_2 в качестве буферного газа. За рубежом также начинают появляться первые исследования по внутренней коррозии на ПХГ [22].

При оценке коррозионной агрессивности эксплуатационных условий ПХГ важным аспектом является правильность выбора методов проведения испытаний. Большинство исследований ранее было сосредоточено на нефтепромысловых средах. Однако условия эксплуатации нефтепроводов отличаются от газопроводных условий на ПХГ как по фазовому составу транспортируемого флюида, так и по другим опасным параметрам, оказывающим влияние на протекание внутренней коррозии. Представляется некорректным для условий ПХГ использование автоклавных испытаний в паровой фазе (над жидкостью, без контакта металла с ней), которое нередко практикуется в ряде работ. В таких автоклавных испытаниях значения $K_{\text{общ}}$ получаются заниженными (существенно ниже 0,1 мм/год) и не отражают реальной обстановки на ПХГ. Ошибочным, по нашему мнению, является иногда применяемый подход по расчету теоретической $K_{\text{общ}}$ на основании моделей, например,

Norsok или др. Эти программы разрабатывались для нефтепроводов, имеют ограничения по используемым параметрам, и не могут быть распространены на условия УКК внутрискважинного оборудования и трубопроводов, транспортирующих CO_2 -содержащий газ. С учетом анализа эксплуатационных параметров и степени их влияния на внутреннюю коррозию нами были выбраны 2 метода (TOL-испытания и испытания в условиях переменного смачивания), которые наиболее оптимально имитируют агрессивность сред ПХГ.

Анализ эксплуатационных условий и наш опыт планирования и проведения испытаний показывают, что для их имитации в коррозионных условиях ПХГ следует учитывать наличие агрессивных H_2S и CO_2 , повышенную температуру, присутствие конденсационной или пластовой воды.

H_2S -содержащие среды

Газ с газовых H_2S -содержащих месторождений очищается от H_2S и не может влиять на коррозионную агрессивность эксплуатационных условий на объектах ПХГ. Однако газовые среды, сопутствующие нефтяным месторождениям или угольным пластам, могут содержать в своем составе серосодержащие соединения, включая коррозионно-активный H_2S . Данные объекты будут основными источниками его поступления в ПХГ, т.к. газ с них не проходит очистку. В некоторых случаях концентрация H_2S в закачиваемом/извлекаемом из ПХГ газе может быть достаточной для развития внутренней СВК.

Агрессивное воздействие H_2S связано как подкислением водной среды и ускорением

СВК, так и с вызываемыми им наводороживанием и последующим сероводородным растрескиванием стали [19]. Как нами было показано ранее (табл. 1), при СВК в TOL условиях (метод 1) повышенными являются как $K_{общ.}$ (0,792...0,821 мм/год), так и $K_{лок.}$ (1,232...1,732 мм/год). В присутствии в газе на ПХГ H_2S при создании благоприятных термобарических условий для конденсации влаги будет интенсивно происходить утонение стенки трубы из углеродистых сталей X65 и Ст20 с локальным развитием дефектов (питтингов и коррозионных язв).

Исследование наводороживания при TOL коррозии показало, что растворенный в пленке сконденсировавшейся воды H_2S вызывает существенное снижение остаточной пластичности проволоочного образца из стали СВ 08А на 60%. Число гибов проволоки с 18 (при исходной пластичности до испытаний) уменьшилось до 7 (при разрушении проволоки после испытаний по методу 1) [19].

Пленка продуктов коррозии на стали играет важную роль не только при СВК, но и наводороживании стали [23]. На рис. 1а приведен внешний вид осадка из верхней части трубы, где развивается TOL коррозия. Видно (рис. 1б), что после измельчения (растирания) осадок становится более темного цвета. Как известно, сульфид железа, являющийся основным продуктом коррозии, имеет черный цвет и будет влиять на внешний вид осадка.

Как показал XRD-анализ (рис. 2), осадок, отобранный из газопровода ПХГ содержал серосодержащие соединения. На дифракционной кривой присутствуют отчетливые пики, что свидетельствует о наличии в образце фаз обладающих кристаллической

Таблица 1. Результаты испытаний стали при конденсации влаги в присутствии H_2S [19]

Table 1. Results of test of the steel under moisture condensation in the presence of H_2S [19]

Тип стали / Steel type	$K_{общ.}$, мм/год / $K_{com.}$, mm/year	$K_{лок.}$, мм/год / $K_{loc.}$, mm/year	Число гибов* / Number of bends
Ст20	0,792	1,232...1,366	7
X65	0,821	1,513...1,732	

*Исходное число гибов проволоки до испытаний при СВК составляло 18
/ The initial number of bends of the wire before the tests at the ICS was 18

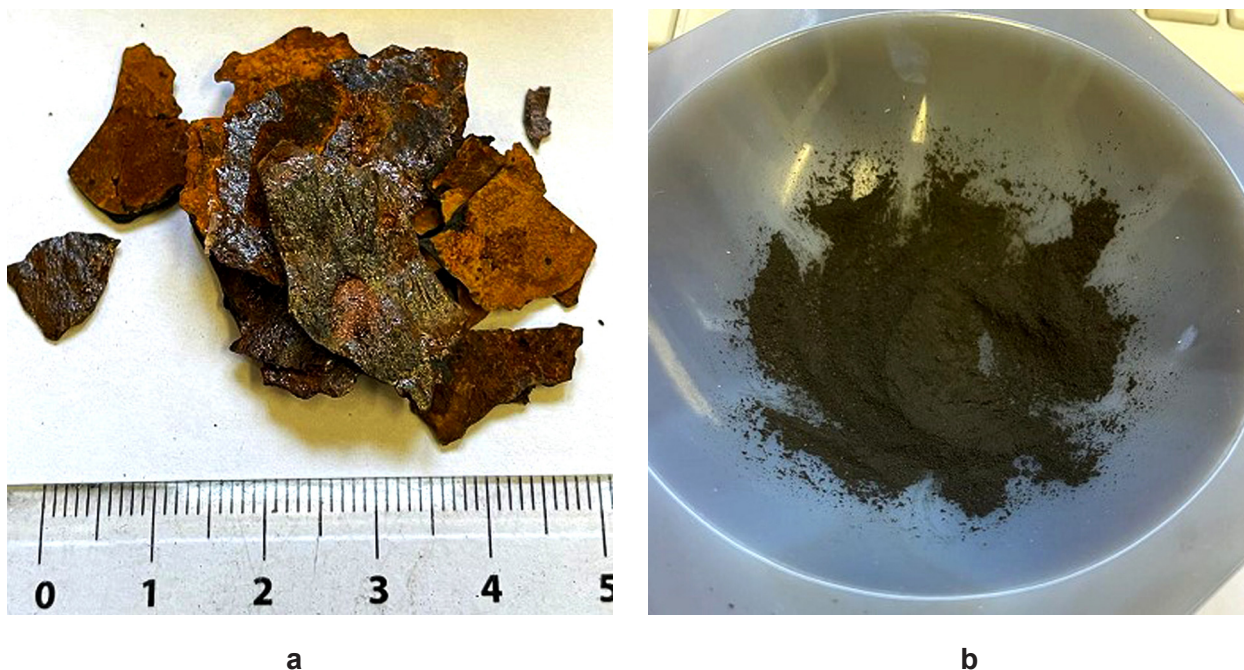


Рис. 1. Внешний вид осадка до (a) и после (b) измельчения
Fig. 1. Appearance of the sediment before (a) and after (b) grinding

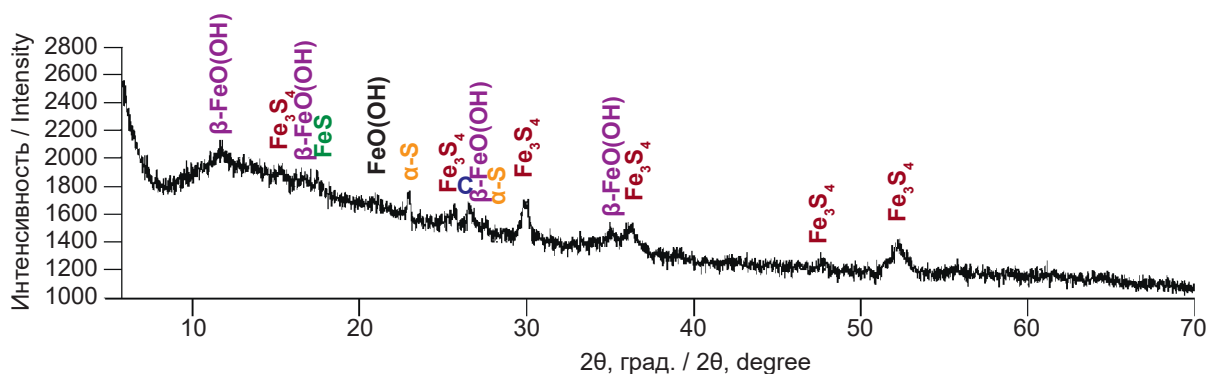


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма осадка
Fig. 2. Experimental diffraction patterns of Precipitation

структурой (до 80% от всего осадка), основу которых составляет грейгит (Fe_3S_4) до 36%. Вторыми по объему (по 16%) являются α -сера (ромбическая S_8) и гётит ($FeO(OH)$). Первый из них является продуктом дальнейшей трансформации грейгита. Оксигидроксид железа мог образоваться в процессе окисления кислородом при нахождении трубы на воздухе. В следовых количествах в осадке присутствуют следующие соединения: 7% акаганеита (β - $FeO(OH)$), 3% макинавита (FeS) и 2% графита. Незначительная концентрация FeS , по-видимому, объясняется

тем, что он является одним из первых продуктов СВК, который затем переходит в более стабильные модификации, например, в грейгит.

CO_2 -содержащие среды

H_2S -содержащий газ с нефтяных месторождений или угольных пластов редко поступает и добавляется в среды ПХГ. Гораздо чаще такой газ содержит потенциально коррозионно-агрессивный CO_2 .

По данным [5, 24], в РФ и за рубежом общее пластовое давление в подземных ка-

вернах находится в диапазоне 5...26 МПа, а в газе, закачиваемом в ПХГ на территории РФ, максимально допустимым содержанием CO_2 является 2,4 моль%. В этих условиях парциальное давление CO_2 ($P(CO_2)$) будет достигать 0,12...0,62 МПа. Но даже если эксплуатационные факторы будут ниже, например, 3 МПа и 0,8 моль%, то $P(CO_2)$ будет составлять 0,024 МПа. В присутствии конденсационной или пластовой воды такие $P(CO_2)$ будут создавать условия для протекания УКК [18].

По данным китайских исследователей [22], на одном из ПХГ содержание CO_2 в газе составляло 0,33...2,47 моль%, а $P(CO_2)$ находилось в диапазоне 0,127...0,953 МПа. В присутствии конденсационной влаги такие $P(CO_2)$ по мнению авторов будут вызывать проявления УКК. В закачиваемом на китайском ПХГ газе H_2S отсутствует, единственным возможным источником его попадания в эксплуатационные среды является попутный газ угольных пластов. Однако в [22] уточняется, что парциальное давление H_2S достаточно низкое (0,00015 МПа) и неспособно привести к развитию СВК.

Как показали наши испытания [19], при

TOL-условиях значения $K_{общ.}$ остаются низкими и не превышают 0,008...0,023 мм/год при $P(CO_2)=0,025...0,1$ МПа. Вместе с тем, при конденсации влаги в присутствии CO_2 наблюдается интенсивное развитие локальной питтинговой коррозии – до 0,25...0,9 мм/год (табл. 2). При отсутствии конденсации влаги или CO_2 локальные дефекты не образуются. Это показывает, что для развития локальной УКК при испытаниях по методу 1 необходимо одновременное присутствие, по крайней мере, обоих агрессивных параметров (и влаги, и коррозионно-активного CO_2).

Осадок сидерита ($FeCO_3$), являющийся основным продуктом УКК, может либо обладать определенными защитными характеристиками, либо быть несплошным и пористым. Одновременно с этим нами было продемонстрировано [23], что в модельных водных средах при УКК могут формироваться осадки нестехиометрического состава $(Ca_xMg_yMn_zFe)CO_3$. Такой эффект связан с тем, что для сидерита характерно явление изоморфизма в кристаллической структуре (изменение химического состава фазы при сохранении ее кристаллической структуры): часть ионов железа в $FeCO_3$ может

Таблица 2. Скорости протекания коррозионных процессов в TOL-условиях конденсации влаги и различных значений $P(CO_2)$ [19]

Table 2. Rates of corrosion processes under TOL conditions of moisture condensation and different values of $P(CO_2)$ [19]

$P(CO_2)$, МПа / $P(CO_2)$, МПа	Условия / Conditions	$K_{общ.}$, мм/год / $K_{сов.}$, mm/year	$K_{лок.}$, мм/год / $K_{loc.}$, mm/year
0,1	Конденсация влаги / Moisture condensation	0,008...0,012	0,35...1,8
0,075	Конденсация влаги / Moisture condensation	0,008...0,018	0,30...1,7
0,05	Конденсация влаги / Moisture condensation	0,018...0,023	0,30...1,3
0,025	Конденсация влаги / Moisture condensation	0,011...0,015	0,25...0,9
0,0	Конденсация влаги / Moisture condensation	0,01...0,03	Локальная коррозия отсутствует / No local corrosion
0,1	Сухой газ (без конденса- ции влаги) / Dry gas (no condensation)	0,01...0,03	Локальная коррозия отсутствует / No local corrosion
*давление создавалось присутствием нейтрального газа N_2 / the pressure was created by the presence of neutral gas N_2			

быть частично замещена другими ионами (марганца, кальция и/или магния). У данного нестехиометрического сидерита фазы бывают плохо окристаллизованы, т.к. в кристаллической структуре присутствуют дефекты, а сами грани кристаллов имеют небольшой размер (по сравнению со стехиометрическим $FeCO_3$). Структурные особенности $(Ca_xMg_yMn_zFe)CO_3$ в виде размера кристаллитов, микроискажений и дефектов будут создавать трудности с образованием плотноупакованной, сплошной и хорошо прилегающей к стальной поверхности пленки продуктов коррозии, снижая их защитный функционал и приводя к высокой степени развития УКК [23]. В таких условиях динамическое воздействие потока среды может удалять слой плохо сцепленного карбона-

та железа с недостаточной адгезией к поверхности металла. Именно в этих местах сколов пленки $FeCO_3$ в дальнейшем и возникают локальные проявления УКК в виде коррозионных язв и питтингов. Данные динамические условия постоянно-переменного воздействия жидкой среды, влияют как на формирование, так и на сохранность сидерита на стальной поверхности, оптимально имитирует испытательный коррозионный стенд (метод 2) [20].

По результатам испытаний на коррозионном стенде видно (табл. 3), что при $P(CO_2) = 0,1$ МПа значения $K_{общ.}$ на стали 09Г2С имеет схожий диапазон значений в конденсационной МВ1 и пластовой МВ2 водах (от 0,26 до 0,36 мм/год). Вместе с тем, показатели $K_{лок.}$ в 2,2...2,9 раза выше в более минерализо-

Таблица 3. Результаты испытаний образцов стали 09Г2С по методу 2 на коррозионном стенде при температуре 60 °С

Table 3. Test results of 09Mn2Si steel samples using method 2 on a corrosion stand at a temperature of 60 °C

Среда / Medium	$P(CO_2)$, МПа / $P(CO_2)$, МПа	K , мм/год/ K , mm/year		Внешний вид образца / Sample appearance
		$K_{общ.} / K_{сст.}$	$K_{лок.} / K_{loc.}$	
МВ1	0,1	0,26...0,34	0,60...1,12	
МВ2	0,1	0,29...0,36	1,77...2,52	
МВ1	0,26	0,26...0,66	1,99...3,98	
МВ2	0,26	0,51...0,69	1,42...2,03	
МВ3	0,48	0,77...0,86	1,4...3,7	

ванной МВ2, чем в низкоминерализованной воде МВ1. Такой эффект может быть связан с повышенным содержанием анионов-активаторов локальных дефектов в модели пластовой воды МВ2. При увеличении $P(\text{CO}_2)$ с 0,1 до 0,26 МПа в обеих водах МВ1 и МВ2 происходит двойной рост максимальных значений $K_{\text{общ.}}$. Сравнение $K_{\text{лок.}}$ показывает, что в более минерализованной воде МВ2 они не изменяются и на них не сказывается рост $P(\text{CO}_2)$. В таких условиях преобладающее воздействие на локальную УКК оказывает минерализация водной среды. Однако в конденсационной воде МВ1 складывается другая ситуация, когда увеличение $P(\text{CO}_2)$ с 0,1 до 0,26 МПа повышает значения $K_{\text{лок.}}$ в 3,3...3,5 раза. По-видимому, недостаточная минерализация может сказываться на составе, толщине и свойствах пленки продуктов коррозии, которые, как было указано выше, будут недостаточно стойкими и в большей степени будут подвержены уносу при переменном смачивании стальных образцов, способствуя развитию локальной УКК. Подтверждением этого является наличие множества питтингов и коррозионных язв на поверхности стали 09Г2С после испытаний на коррозионном стенде (табл. 3). Аналогичные локальные дефекты образовались и в другой более минерализованной пластовой воде МВ3 и при более высоком $P(\text{CO}_2) = 0,48$ МПа. При этом значения $K_{\text{лок.}}$ и $K_{\text{общ.}}$ не претерпевают существенного изменения при переходе от МВ2 до МВ3, за исключением максимального $K_{\text{лок.}}$, повышающегося в 1,8 раза.

Проведенные авторами [22] испытания для модельных условий зарубежного ПХГ показали, что при $P(\text{CO}_2) = 0,1$ МПа в пластовой воде с минерализацией 63,4 г/дм³ для углеродистой стали Р110 значение $K_{\text{общ.}}$ достигает 0,63 мм/год, что совпадает с полученными в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» вышеуказанными данными.

Использованный нами в испытаниях (табл. 2 и 3) диапазон $P(\text{CO}_2)$ охватывает и даже превышает вышеуказанные для объектов ПХГ значения. Минерализация воды в ходе испытаний по методам 1 и 2 для условий УКК составляла от низкой (1 г/дм³) до повышенной (24,5 г/дм³) и характерна для большинства геологических водоносных

пластов, сопутствующих геологическим кавернам ПХГ. Комплекс испытаний показал, что условия эксплуатации оборудования и газопроводов ПХГ являются коррозионно-агрессивными и могут приводить к проявлениям локальной УКК.

Основными способами защиты ПХГ от внутренней коррозии в присутствии CO_2 и/или H_2S является либо использование ингибиторов коррозии (при использовании углеродистых или низколегированных сталей), либо применение специальных сталей, стойких к сероводородной или углекислотной средам, а также к сероводородному растрескиванию.

Выводы

1. Анализ эксплуатационных условий ПХГ показал, что потенциально их среды могут быть коррозионно-агрессивными в присутствии CO_2 , приводя к углекислотной коррозии. Источником возможного попадания H_2S в ПХГ является попутный газ, поступающий с нефтяных месторождений или угольных пластов, способный вызывать сероводородную коррозию. Основными факторами, инициирующими протекание внутренней коррозии, являются конденсация низко минерализованной влаги на внутренних стенках оборудования и газопроводов и/или извлечение из скважин вместе с газом пластовых вод повышенной минерализации.

2. Наиболее оптимально процессы внутренней коррозии на ПХГ моделируют ТОЛ-испытания при конденсации влаги и метод переменного смачивания, который имитируется на разработанной стендовой коррозионной установке. Результаты показывают, что в CO_2 условиях наблюдается высокая степень локализации коррозии (до 0,63...3,98 мм/год). В H_2S -содержащих средах ПХГ, помимо повышенной общей и локальной коррозии (до 1,232...1,732 мм/год), наблюдается снижение пластичности стали на 60%, вызванное наводороживанием металла.

3. Важную роль при протекании коррозии в присутствии CO_2 и/или H_2S играет состав продуктов коррозии, которые обладают различными свойствами и составом. Наличие большого количества сульфидов железа (грейгита и макинавита), а также серы в от-

ложениях внутри трубы подтвердило, что основной причиной ее утонения является сероводородная коррозия. Карбонат железа, основной продукт уголекислотной коррозии, при недостаточной адгезии к поверхности металла будет отслаиваться. Одной из причин его низкой стойкости является образование кристаллитов $FeCO_3$ нестехиометрического состава с микроискажениями и дефектами. В местах скола сидерита образуются локальные дефекты (питтинги и коррозионные язвы).

Литература

1. Климов В.В. Научно-методические основы, аппаратура и технологии геофизического контроля технического состояния скважин на примере газовых месторождений и подземных хранилищ газа – М.: ИРЦ Газпром, 2008. – 300 с.
2. Арсан Ш.А., Ягафаров А.К., Ваганов Ю.В. Подземные хранилища газа, общая классификация // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2018. – Т. 127, № 1. – С. 48-52. doi:10.31660/0445-0108-2018-1-48-52
3. Нурмамедли Ф.А. Существующие методы создания, эксплуатации подземных хранилищ газа и повышения компонентоотдачи пластов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2019. – Т. 138, № 6. – С. 51-55. doi:10.31660/0445-0108-2019-6-51-55
4. <https://www.gazprom.ru/about/production/underground-storage/>
5. Al-Shafi M., Massarweh O., Abushaikha A.S., Bicer Yu. A review on underground gas storage systems: Natural gas, hydrogen and carbon sequestration // Energy Reports. – 2023. – V. 9. – P. 6251-6266. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.236>
6. Moghaddam N.B., Nozari M. Dynamic evaluation of technological innovation system; the case of underground natural gas storage technology in Iran // Energy Strategy Reviews. – 2023. – V. 49. – Article 101153. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2023.101153>
7. Shenyao Y., Shilai H., Zhilin Q. et.al. Stability evaluation of fault in hydrocarbon reservoir-based underground gas storage: A case study of W gas storage // Fuel. – 2024. – V. 357, Part A. – Article 129657. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129657>
8. Фейзуллаев А.А., Годжаев А.Г. Влияние неоднородности геологического строения резервуара на режим эксплуатации месторождения / подземного хранилища газа Гарадаг (Азербайджан) // Горные науки и технологии. – 2021. – Т. 6, № 2. – С. 105-113. doi:10.17073/2500-0632-2022-1-18-29
9. Juez-Larré J., Gonçalves Machado C., Groenenberg R.M., Belfroid S.S.P.C., Yousefi S.H. A detailed comparative performance study of underground storage of natural gas and hydrogen in the Netherlands // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. V. 48, № 74. – P. 28843-28868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.347>
10. Костиков С.Л., Парфенов К.В., Магомедов З.А. и др. Применение датчиков-сигнализаторов выноса песка и капельной влаги для мониторинга режимов работы скважин ПХГ // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2016. – № 2. – С. 190-210.
11. Долгов С.В., Величко Е.И., Нижник А.Е. Особенности эксплуатации и ремонта скважин ПХГ // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море – 2022. – Т. 357, № 9. – С. 47-50. doi:10.33285/0130-3872-2022-9(357)-47-50
12. Фейзуллаев А.А., Годжаев А.Г., Мамедова И.М. Особенности флюидодинамики в длительно эксплуатирующихся неоднородных газовых резервуарах // Горные науки и технологии. – 2022. – Т. 7, № 1. – С. 18-29. doi:10.17073/2500-0632-2022-1-18-29
13. Квятковская С.С., Фаттахов Е.А. Сравнительный анализ деформационных процессов на подземных хранилищах газа // Проблемы недропользования. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 38-49. doi:10.25635/2313-1586.2019.04.038
14. Гасумов Р.А., Минченко Ю.С. Результаты инженерно-технического сопровождения проведения изоляционных работ в скважине № 16-н4 Кирюшкинского ПХГ // Наука и техника в газовой промышленности. – 2021. – Т. 85, № 1. – С. 16-21.
15. Асланян А.М., Асланян И.Ю., Кантюков Р.Р., Петрова Ю.Ю., Минахметова Р.Н. Внедрение инновационного программно-аппаратного комплекса пассивной акустики для диагностики технического со-

стояния скважин // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 11. – С. 56-62. doi:10.24000/0409-2961-2020-11-56-62

16. Глебова Е.В., Гуськов М.А., Круглов В.В., Ослякова М.Ю. Применение тепловизионного мониторинга при идентификации утечек на объектах подземного хранения газа // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 7. – С. 14-19. doi:10.24000/0409-2961-2020-7-14-19

17. Спиридонов В.П., Ширяева И.Н., Маламут О.Ю. Мониторинг состояния недр и пожарная безопасность Щелковского подземного хранилища газа // Технический оппонент. – 2023. – Т. 9, № 1. – С. 58-63.

18. Слугин П.П., Ягафаров И.Р., Кантюков Р.Р. и др. Научный анализ технического состояния и защиты скважинного оборудования и промысловых трубопроводов ПАО «Газпром» в условиях добычи и транспортировки коррозионно-агрессивного газа. Часть 1 // Газовая промышленность. – 2023. – Т. 854, № 9. – С. 64-71.

19. Ибатуллин К.А., Вагапов Р.К. Оценка влияния различных факторов на коррозию сталей при конденсации влаги в условиях транспортировки коррозионно-агрессивного газа // Практика противокоррозионной защиты. – 2022. – Т. 27, № 3. – С. 31-46. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2

20. Кантюков Р.Р., Запечалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. Патент № 2772614, РФ. Способ коррозионных испытаний и установка для его осуществления.

21. Кантюков Р.Р., Запечалов Д.Н., Вагапов Р.К. Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов // Записки Горного института. – 2021. – Т. 250, № 4. – С. 578-586. doi:10.31897/PMI.2021.4.11

22. Wang Z., Wang L., Liu H., et.al. Study on CO₂ corrosion behavior and protection technology of gas storage injection production well casing // Highlights in Science, Engineering and Technology. – 2022. – V. 25. – P. 181-188. <https://doi.org/10.54097/hset.v25i.3475>

23. Вагапов Р.К. Анализ влияния агрессивных факторов и условий на состав коррозионных продуктов // Вопросы материаловедения. – 2022. – Т. 111, № 3. – С. 85-97. doi:10.22349/1994-6716-2022-111-3-85-97

24. <https://neftegaz.ru/tech-library/>

[transportirovka-i-khranenie/141649-podzemnoe-khranilishche-gaza/](https://neftegaz.ru/tech-library/transportirovka-i-khranenie/141649-podzemnoe-khranilishche-gaza/)

References

1. Klimov, V. V. (2008). *Scientific and methodological foundations, equipment and technologies for geophysical monitoring of the technical condition of wells using the example of gas fields and underground gas storage facilities*. Moscow: IRC Gazprom.

2. Arsan, Sh. A., Yagafarov, A. K., & Vaganov, Yu. V. (2018). General classification of underground gas storages. *Oil and Gas Studies*, 127(1), 48-52. doi:10.31660/0445-0108-2018-1-48-52

3. Nurmammadli, F. A. (2019). Existing methods of creating, operating underground gas storages and enhancing component recovery of layers. *Oil and Gas Studies*, 138(6), 51-55. doi:10.31660/0445-0108-2019-6-51-55

4. <https://www.gazprom.ru/about/production/underground-storage/>

5. Al-Shafi, M., Massarweh, O., Abushaikha, A. S., Bicer, Yu. (2023). A review on underground gas storage systems: Natural gas, hydrogen and carbon sequestration. *Energy Reports*, 9, 6251-6266. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.236>

6. Moghaddam, N. B., Nozari, M. (2023). Dynamic evaluation of technological innovation system; the case of underground natural gas storage technology in Iran. *Energy Strategy Reviews*, 49, Article 101153. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2023.101153>

7. Shenyao, Y., Shilai, H., Zhilin, Q. et.al. (2024). Stability evaluation of fault in hydrocarbon reservoir-based underground gas storage: A case study of W gas storage. *Fuel*, 357 (Part A), Article 129657. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129657>

8. Feyzullayev, A. A., Gojayev, A. G. (2021). Influence of geological reservoir heterogeneity on exploitation conditions of Garadagh field / underground gas storage (Azerbaijan). *Gornye nauki i tekhnologii*, 6(2), 105-113. doi:10.17073/2500-0632-2022-1-18-29

9. Juez-Larré, J., Gonçalves Machado, C., Groenenberg, R. M., Belfroid, S. S. P. C., Yousefi, S. H. (2023). A detailed comparative performance study of underground storage of natural gas and hydrogen in the Netherlands. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48



(74), 28843-28868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.347>

10. Kostikov, S. L., Parfenov, K. V., Nazarov, S. I. et.al. (2016). Application of sensors-signaler sand and drip moisture to the monitoring mode of the wells underground gas storage. *Oil and Gas Business*, (2), 190-210.

11. Dolgov, S. V., Velichko, E. I., Nizhnik, A. E. (2022). Features of operation and repair of UGS wells. *Onshore and offshore oil and gas well construction*, 357(9), 47-50. doi:10.33285/0130-3872-2022-9(357)-47-50

12. Feyzullaev, A. A., Godzhaev, A. G., Mammadova, I. M. (2022). Features of fluid dynamics in long-term heterogeneous gas reservoirs. *Gornye nauki i tekhnologii*, 7(1), 18-29. doi:10.17073/2500-0632-2022-1-18-29

13. Kvyatkovskaya, S. S., Fattakhov, Ye. A. (2019). Comparative analysis of deformation processes at underground gas storage facilities. *Problems of Subsoil Use*, 23(4), 38-49. doi:10.25635/2313-1586.2019.04.038

14. Gasumov, R. A., Minchenko, Yu. S. (2021). Results of Engineering and Technical Support of Isolation Works in Well No.16-N4 at the Kiryushkinskoye UGS. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 85(1), 16-21.

15. Aslanyan, A. M., Aslanyan, I. Yu., Kantyukov, R. R. et.al. (2020). Implementation of the advanced passive acoustics hardware and software complex for well integrity diagnostics. *Bezopasnost Truda v Promyshlennosti*, (11), 56-62. doi:10.24000/0409-2961-2020-11-56-62

16. Glebova, E. V., Guskov, M. A., Kruglov, V. V., Oslyakova, M. Yu. (2020). Use of thermal imaging monitoring in identification of leaks at the underground gas storage facilities. *Bezopasnost Truda v Promyshlennosti*, (7), 14-19. doi:10.24000/0409-2961-2020-7-14-19

17. Spiridonov, V. P., Shiryayeva, I. N., Malamut, O. Yu. (2023). Monitoring of the

State of the Subsoil and Fire Safety of the Shchelkovsky Underground Gas Storage. *Technical Opponent*, 9(1), 58-63.

18. Slugin, P. P., Yagafarov, I. R., Kantyukov, R. R. et.al. (2023). Scientific analysis of the technical status and protection of well equipment and field pipelines of PJSC Gazprom under conditions of corrosive gas production and transportation. Part 1. Gas *Industry of Russia*, 854(9), 64-71.

19. Ibatullin, K. A., Vagapov, R. K. (2022). Evaluation of the influence of various factors on the corrosion of steels during moisture condensation under the conditions of transportation of a corrosive gas. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(3), 31-46. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2

20. Kantyukov, R. R., Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. Patent № 2772614, RF. *Corrosion testing method and installation for its implementation*.

21. Kantyukov, R. R., Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K. (2021). Analysis of the application and impact of carbon dioxide media on the corrosion state of oil and gas facilities. *Journal of Mining Institute*, 250(4), 578-586. doi:10.31897/PMI.2021.4.11

22. Wang, Z., Wang, L., Liu, H. et.al. (2022). Study on CO₂ corrosion behavior and protection technology of gas storage injection production well casing. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 25, 181-188. <https://doi.org/10.54097/hset.v25i.3475>

23. Vagapov, R. K. (2022). Analysis of the influence of aggressive factors and conditions on the composition of corrosive products. *Voprosy Materialovedeniya*, 111(3), 85-97. doi: 10.22349/1994-6716-2022-111-3-85-97

24. <https://neftegaz.ru/tech-library/transportirovka-i-khranenie/141649-podzemnoe-khranilishche-gaza/>

Информация об авторах

Руслан Кизитович Вагапов, д.т.н., к.х.н., начальник лаборатории, Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация
Константин Анатольевич Ибатуллин, к.х.н., в.н.с., ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Российская Федерация

Information about authors

Ruslan K. Vagapov, Doctor of Technical Sciences, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

Konstantin A. Ibatullin, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-2

**Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость
деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными
плазменно-электролитическими покрытиями**

А.Г. Ракоч¹✉, Чан Ван Туан¹, Е.П. Монахова²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
РФ, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1

²ООО «Центр Сертификации»,
РФ, 107497, г. Москва, ул. Амурская, д. 9/6, стр. 8

e-mail: rakoch@mail.ru

Аннотация. В статье предложен состав электролита, позволяющего получать способом плазменно-электролитического оксидирования черные декоративные покрытия на деформируемых алюминиевых сплавах. Предложены механизмы достижения наиболее высокой антикоррозионной способности относительно тонких покрытий (приблизительно 17 мкм) при относительно небольших (24 ч) выдержках в водном растворе, содержащем хлорид-ионы, а толстых покрытий (48, 82 мкм) – при больших длительностях выдержек в этом растворе.
Ключевые слова: электрохимическое поведение, коррозионные исследования, алюминиевые сплавы, плазменно-электролитические покрытия.

Для цитирования: Ракоч А. Г., Чан В. Т., Монахова Е. П. Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными плазменно-электролитическими покрытиями // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 18-21. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-2

Статья получена 20.04.2023, опубликована 01.09.2023.

**Electrochemical behavior and corrosion resistance
of wrought aluminum alloys with decorative black
plasma-electrolytic coatings of silicon-on-sapphire chip substrates**

A.G. Rakoch¹✉, Van Tuan Tran¹, E.P. Monakhova²

¹University of Science and Technology «MISIS»,
b. 1, 4, Leninsky av., Moscow, 119049, Russian Federation

²LLC «Certification Authority»,
b. 8, 9/6, Amurskaya st., Moscow, 107497, Russian Federation

e-mail: rakoch@mail.ru

Abstract. In this article, a electrolyte composition for obtaining black decorative coatings on wrought aluminum alloys by plasma-electrolytic oxidation is proposed. The mechanisms of the highest anticorrosion ability of relatively thin coatings (approximately 17 μm) at relatively short (24 h) exposures in an aqueous solution containing chloride ions, and thick coatings (48, 82 μm) - at long exposure times in this solution, are proposed.
Keywords: electrochemical, corrosion studies, aluminum alloys, plasma-electrolytic coatings.

For citation: Rakoch, A. G., Tran, Van Tuan, & Monakhova, E. P. (2023). Electrochemical behavior and corrosion resistance of wrought aluminum alloys with decorative black plasma-electrolytic coatings. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 18-21. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-2

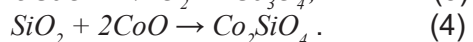
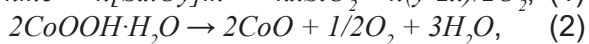
Received April 20, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

В настоящее время перспективным получением антикоррозионных износостойких декоративных, в том числе черных, покры-

тий на изделиях из алюминиевых сплавов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [1-3]. В разработанном составе экологически чистого водного

раствора, содержащего 3 г/л NaOH , 7 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, были получены черные покрытия, у которых при больших толщинах (приблизительно 48 мкм и более) проявляется синий оттенок [4]. При протекании процессов ПЭО реализуются процессы: окисление металлической основы (основной механизм роста покрытий), электролиз, электрофорез, плазменно-термохимическая обработка участков электролита и покрытий, расположенных над плазменными микроразрядами и вблизи них, т.е. протекают и реакции:



Однако не установлена оптимальная толщина декоративных черных покрытий, которая обеспечивает высокую антикоррозионную способность систем «алюминиевый сплав – покрытие» при длительной выдержки в электролитах, в частности, в водных растворах, содержащих хлорид-ионы. Оценка коррозионной стойкости этих систем только по полученным поляризационным кривым может привести к некорректному выводу.

Целью данной работы являлось оценка антикоррозионной способности черных плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий различной толщины, полученных на алюминиевых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М при различных выдержках в водном растворе, содержащем 0,5% NaCl .

Основная часть

Из микрофотографий шлифов покрытий следовало, что количество пор, в том числе продольных пустот, в черных ПЭ покрытиях уменьшается с их толщиной. Для примера на *рис. 1* приведены микрофотографии шлифов ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплаве Д16Т.

Однако наименьшие анодные и катодные токи на поляризационных кривых (например, *рис. 2a*), наибольшие значения электрохимических импедансов (например, *рис. 2b*) при небольших (до 24 ч) выдержках в водном растворе, содержащем хлорид-ионы – у относительно тонких (приблизительно 17 мкм) черных ПЭ покрытий по сравнению с этой способностью у значительно более толстых (до 82 мкм) ПЭ покрытий. Количество пор во внутреннем слое ПЭ покрытий уменьшается не только с увеличением их толщины, но и с их перекрытием какими-либо соединениями, в частности, Co_2SiO_4 . Это перекрытие поперечных пор, контактирующих с пустотами, разделяющими внутренние и внешние слои в черных покрытиях, средняя толщина которых приблизительно 17 мкм, наибольшая. Под воздействием анодных микроразрядов, функционирующих во внутренних слоях покрытия, происходит оплавление этих соединений, а следовательно, и перекрытие участков поперечных пор, расположенных над и под пустотами. О вероятности образования соединений, содержащих кремний и кобальт, в частности, ортосиликата кобальта в покрытиях на границе пустот в поперечных порах свидетельствуют данные микро-рентгеноспектрального анализа.

Вместе с тем, образующиеся вторичные

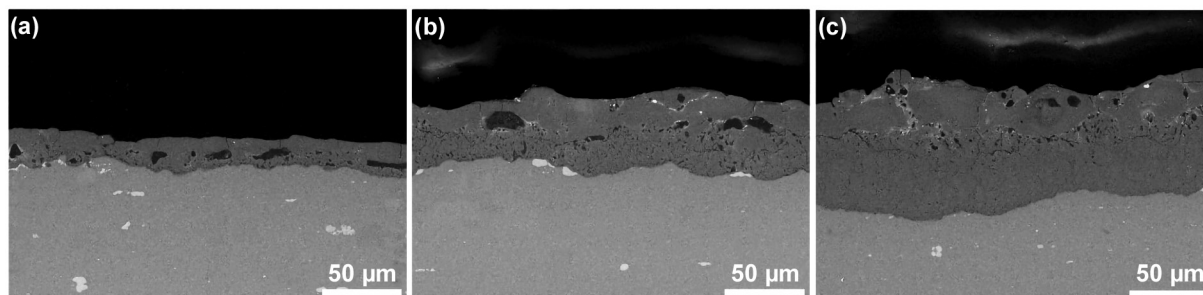


Рис. 1. Микрофотографии поперечных шлифов черных ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т, средняя толщина которых приблизительно: 17 (а), 48 (b), 82 (с) мкм

Fig. 1. Micrographs of transverse sections of black PE coatings obtained on the D16T alloy, the average thickness of which is approximately: 17 (a), 48 (b), 82 (c) μm

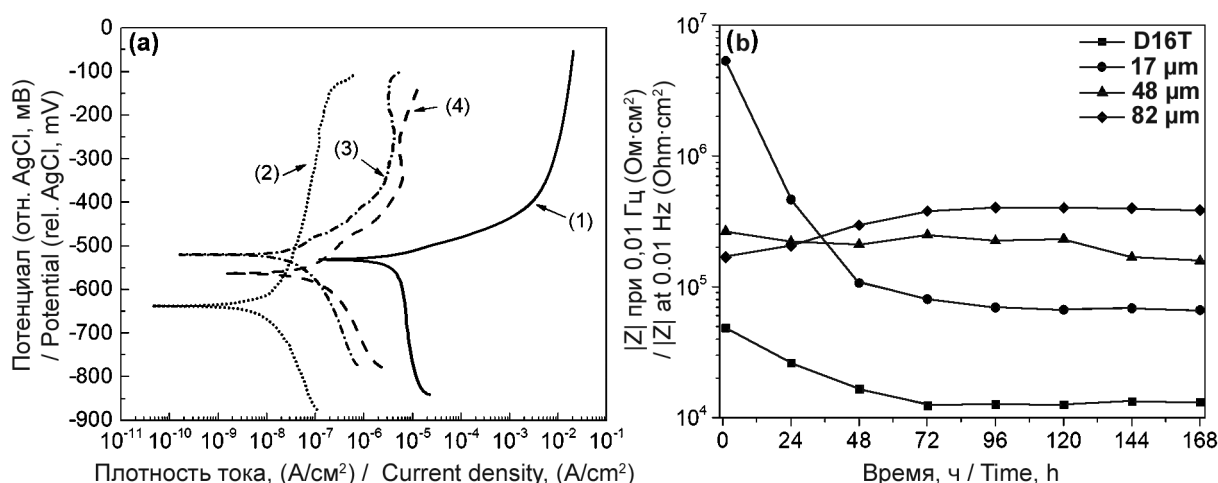


Рис. 2. Поляризационные кривые (а) и зависимости изменения значений модуля импеданса ($|Z|$) при частоте 0,01 Гц для образцов из сплава Д16Т без покрытия (1) и с черными ПЭ покрытиями от длительности выдержки в 0,5% растворе NaCl (b); средние толщины покрытий приблизительно: 17 (2); 48 (3); 82 (4) мкм

Fig. 2. Polarization curves (a) and dependences of the change in the values of the impedance modulus ($|Z|$) at a frequency of 0.01 Hz for samples from the D16T alloy without coating (1) and with black PE coatings on the exposure time in 0.5% NaCl solution (b); average coating thicknesses approximately: 17 (2); 48 (3); 82 (4) μm

продукты коррозии при длительном нахождении деформируемых сплавов с черными покрытиями, средняя толщина которых приблизительно 17 мкм, в 0,5% растворе NaCl не могут заполнить крупные, практически продольные, пустоты. Вследствие этого, в небольшом количестве не перекрытых ортосиликатом кобальта поперечных пор, соединенных с пустотами, не формируются относительно плотные образования из вторичных продуктов коррозии. Интенсифицируется протекание коррозии под покрытиями. На последнее указало значительное снижение значений модуля импеданса после 24 ч выдержки в водном растворе, содержащем хлорид-ионы. Вероятно, причиной большой антикоррозионной способности толстых черных покрытий (толщина приблизительно 82 мкм), полученных после ПЭО деформированных алюминиевых сплавов, после длительной (168 ч) выдержки в водном растворе, содержащем хлорид-ионы, и в камере солевого тумана (выдержка 336 ч), является заполнение микропор с небольшими поперечными сечениями, возможно, и нанопор в покрытиях вторичными продуктами коррозии. Эти продукты коррозии образуются после пробоев

участков пассивных слоев, расположенных на дне поперечных пор в ПЭ покрытиях.

Закключение

Установлен состав экологически чистого водного раствора, позволяющего получать черные ПЭ покрытия на деформируемых сплавах Д16Т, АМг6М, В95Т1.

После электрохимических испытаний установлено, что при относительно небольших длительностях (до 24 ч) в 0,5% растворе NaCl наибольшей антикоррозионной способностью обладают относительно тонкие (приблизительно 17 мкм) черные ПЭ покрытия по сравнению с толстыми (до 82 мкм) ПЭ покрытиями. Однако при больших длительностях выдержки в этом водном растворе наибольшей защитной способностью обладают значительно более толстые, чем 17 мкм, черные ПЭ покрытия. При этом защитная способность этих покрытий возрастает с увеличением их толщины. Предложены наиболее вероятные механизмы зависимостей антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий от их толщины и длительности выдержек в водном растворе, содержащем хлорид-ионы.



Литература

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим окислением. – Владивосток: Дальнаука, 2013. – 460 с.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А. В. [и др.]. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. 2. – М.: Техносфера, 2011. – 511 с.
3. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб А.В. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. – Москва: Издательский Дом МИСИС, 2017. – 159 с.
4. Rakoch A.G., Tran Van Tuan, Monakhova E.P. Studies on the effect of the composition of wrought alloys (D16, AMg6 and V95) on the formation kinetics, structure, and electrochemical behavior of black plasma-electrolytic coatings // International Journal of

Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – V. 11, № 4. – P. 1763-1786.

References

1. Gnedenkov, S. V., Sinebryukhov, S. L., & Sergienko, V. I. (2013). *Composite multifunctional coatings on metals and alloys formed by plasma electrolytic oxidation*. Vladivostok: Dalnauka.
2. Suminov, I. V., Belkin, P. N., Epelfeld, A. V. [and etc.] (2011). *Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys*. V. 2. Moscow: Technosfera.
3. Rakoch, A. G., Gladkova, A. A., & Dub, A. V. (2017). *Plasma-electrolytic treatment of aluminum and titanium alloys*. Moscow: MISIS Publishing House.
4. Rakoch, A. G., Tran, Van Tuan, & Monakhova, E. P. (2022). Studies on the effect of the composition of wrought alloys (D16, AMg6 and V95) on the formation kinetics, structure, and electrochemical behavior of black plasma-electrolytic coatings. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 11(4), 1763-1786.

Информация об авторах

Ракоч Александр Григорьевич, д.х.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация

Чан Ван Туан, аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация

Монахова Евгения Петровна, к.т.н., главный специалист по коррозионной защите, ООО «Центр Сертификации», г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Alexander G. Rakoch, Doctor of Chemistry, Professor, National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russian Federation

Van Tuan Chan, postgraduate student, National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russian Federation

Evgenia P. Monakhova, Ph.D. in Technical Sciences, Chief Specialist in Corrosion Protection, Certification Center LLC, Moscow, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-3

**Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi
("алдрей") с кадмием в растворе NaCl**

**И.Н. Ганиев^{1✉}, Дж.Х. Джайлоев¹, Н.И. Ганиева²,
Х.М. Ходжаназаров², Ё.Дж. Холов³, И.Т. Амонзода⁴**

¹Институт химии имени В.И. Никитина Национальной Академии наук Таджикистана,
Таджикистан, 734063, г. Душанбе, ул. Садриддина Айни, д. 299/2

²Таджикский технический университет имени М.С. Осими,
Таджикистан, 734042, г. Душанбе, ул. Раджабовых, д. 10

³Дангаринский государственный университет,
Таджикистан, 735320, г. Дангара, ул. Маркази, д. 25

⁴Технологический университет Таджикистана,
Таджикистан, 734061, г. Душанбе, ул. Н. Карабоева, д. 63/3

e-mail: ganiev48@mail.ru

Аннотация. При создании новых материалов, предназначенных для работы в особо жёстких условиях, встаёт задача придания им коррозионной стойкости, практическое решение которой связано с уровнем знаний в области защиты металлов от коррозии. При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например, обмоточного провода и т.д., могут возникнуть определённые сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения. В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала. Одним из проводниковых алюминиевых сплавов является сплав E-AlMgSi ("алдрей"), который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач.

В работе приведены результаты исследования анодного поведения алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi с кадмием в 0,03; 0,3 и 3,0 % NaCl. Коррозионно-электрохимическое исследование сплавов проведено потенциостатическим методом с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Показано, что легирование алюминиевого сплава E-AlMgSi кадмием повышает его коррозионную стойкость на 20%. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов при легировании кадмием смещаются в положительную область значений, а при повышении концентрации хлорида натрия – в отрицательном направлении оси ординат.

Ключевые слова: алюминиевый сплав E-AlMgSi ("алдрей"), кадмий, потенциостатический метод, электролит NaCl, скорость коррозии, потенциалы коррозии и питтингообразования.

Для цитирования: Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И., Ходжаназаров Х.М., Холов Ё.Дж., Амонзода И.Т. Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с кадмием в растворе NaCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 22-29. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-3

Статья получена: 08.08.2023, опубликована 01.12.2023.

**Anode behavior of E-AlMgSi ("Aldrey") conductive aluminium alloy with
cadmium in NaCl solution**

**I.N. Ganiev^{1✉}, J.H. Jayloev¹, N.I. Ganieva²,
Kh.M. Khojanazarov², O.J. Kholov³, I.T. Amonzoda⁴**

¹V.I. Nikitin Chemistry Institute of the Tajikistan Academy of Sciences,
299/2, Sadriddin Aini st., Dushanbe, 734063, Tajikistan

²Tajik Technical University named after M.S. Osimi,
10, Radjabov st., Dushanbe, 734042, Tajikistan

³Dangara State University,
25, Markazi st., Dangara, 735320, Tajikistan

⁴Technological University of Tajikistan,
63/3, N. Karaboeva st. Dushanbe, 734061, Tajikistan

e-mail: ganiev48@mail.ru

Abstract. When creating new materials designed to work in particularly harsh conditions, the task arises of imparting corrosion resistance to them, the practical solution of which is associated with the level of knowledge in the field of protecting metals from corrosion. When using conductive aluminum alloys to make thin wire, such as winding wire, etc. certain difficulties may arise due to their insufficient strength and a small number of kinks before failure. In recent years, aluminum alloys developed that, even in a soft state, have strength characteristics that allow them to be used as a conductor material. One of the conductive aluminum alloys is E-AlMgSi («Aldrey»), which belongs to heat-strengthened alloys. It has high strength and good ductility. This alloy with appropriate heat treatment acquires a high electrical conductivity. Wires made from it used almost exclusively for overhead power lines.

The paper presents the results of a study of the anodic behavior of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi with cadmium, in an electrolyte medium of 0,03; 0,3 and 3,0% NaCl. The corrosion-electrochemical study of the alloys was carried out by the potentiostatic method on a PI-50-1.1 potentiostat at a potential sweep rate of 2 mV/s. It has been shown that alloying the E-AlMgSi aluminum alloy with cadmium increases its corrosion resistance by 20%. The potentials of corrosion, pitting formation and repassivation of alloys when alloyed with cadmium shifted to the positive range of values, and from the concentration of sodium chloride in the negative direction of the y-axis.

Keywords: aluminum alloy E-AlMgSi («Aldrey»), cadmium, potentiostatic method, electrolyte NaCl, corrosion rate, potentials of free corrosion and pitting.

For citation: Ganiev, I. N., Jayloev, J. H., Ganieva, N. I., Khojanazarov, Kh. M., Kholov, O. J. & Amonzoda, I. T. (2023). Anode behavior of E-AlMgSi (Aldrey) conductive aluminium alloy with cadmium in NaCl solution. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 22-29. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-3

Received: August 08, 2023. Published: December 01, 2023.

Введение

Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводникового и конструкционного материала. Как проводниковый материал, алюминий характеризуется высокой электропроводностью (после меди – максимальный уровень среди всех технически применяемых металлов). Алюминий также отличается малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, высокой стойкостью против воздействия химических веществ [1].

Другим преимуществом алюминия является то, что его отличает нейтральное поведение по отношению к изоляционным материалам, например, к маслам, лакам и термопластам, в том числе при повышенных температурах. Алюминий отличается от других металлов малой магнитной восприимчивостью, а также образованием неэлектропроводного, легко устранимого порошкообразного продукта (Al_2O_3) в электрической дуге [2, 3].

Использование алюминия и его сплавов в качестве материала для коммутационных ап-

паратов, мачт линии электропередач, корпусов электродвигателей и выключателей и т.д. регламентируется особыми предписаниями или общими правилами конструирования.

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости и стоимости меди. Кроме того, следует учесть и тот фактор, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется [2].

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например, обмоточного провода и т.д., могут возникнуть определённые сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения [1].

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала [1, 2].

Одним из проводниковых алюминиевых сплавов является сплав E-AlMgSi («алдрей»),

который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач [1, 2].

В связи с тем, что линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в открытой атмосфере, вопросы повышения коррозионной стойкости сплавов являются актуальными [4].

Целью настоящей работы является исследование влияния добавок кадмия на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi, имеющего следующий химический состав, масс. %: Si – 0,5; Mg – 0,5; Al и примеси (остальное).

Материалы и методики исследования

Синтез сплавов проводился в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750...800 °С. В качестве шихты при получении алюминиевого сплава E-AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировался расчётным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывался имеющийся в составе первичного алюминия кремний (0,1 масс. %). Металлический магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводился в расплав алюминия с помощью колоколообразного держателя. Кадмий вводился в расплав в виде лигатуры с алюминием, с содержанием кадмия 10 масс. %. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводился в Центральной заводской лаборатории ОАО «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов также контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1...2% от веса шихты их синтез проводился заново. Далее из расплава удалялся шлак и производилось литьё образцов для коррозионно-электрохимических исследований в графитовую изложницу. Образцы цилиндрической формы имели диаметр 8 мм и длину 140 мм.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося

при погружении образца в исследуемый раствор NaCl ($E_{св.кор.}$ – потенциал свободной коррозии или стационарный) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривые II и III) до значения потенциала -1,3 В, в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Далее, от значения $E_{кор.}$ образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая IV), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала питтингообразования ($E_{п.о.}$).

Из полученной таким образом поляризационной кривой определялись основные электрохимические потенциалы сплавов:

- $E_{кор.}$ – потенциал коррозии;
- $i_{кор.}$ – ток коррозии;
- $E_{пен.}$ – потенциал репассивации;
- $E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования.

Расчёт тока коррозии проводили с учётом тафеловского коэффициента $b_k = 0,12$ В по катодной кривой, так как процесс питтин-

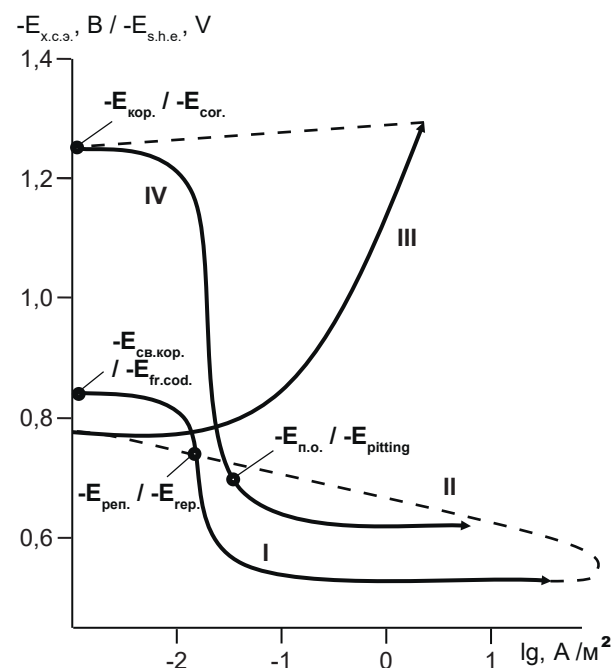


Рис. 1. Анодная и катодная поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого сплава E-AlMgSi в 3% растворе NaCl

Fig. 1. Anode and cathode polarization (2 mV/s) curves of the aluminum alloy E-AlMgSi in 3% solution NaCl

говой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах определяется катодной реакцией ионизации кислорода. В свою очередь, скорость коррозии является функцией тока коррозии и вычисляется по формуле:

$$K = i_{cor} \cdot k,$$

где $k = 0,335$ г/А·ч, электрохимический эквивалент алюминия.

Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялась ± 2 мВ, а плотность тока коррозии составляла $(0,001 \dots 0,005) \cdot 10^{-2}$ А/м². Подробная методика снятия поляризационных кривых сплавов представлена в работах [5-8].

Экспериментальные результатов и их обсуждение

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава E-AlMgSi с кадмием в 3% NaCl представлены в таблице и на рис. 2-5. На рис. 2 приведены зависимости потенциала коррозии ($-E_{св. кор.}$, В) от времени для образцов из алюминиевого сплава E-AlMgSi с кадмием в 3% NaCl. Видно, что при погружении сплавов в электролит происходит смещение потенциала $E_{св. кор.}$ в положительную область.

Результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств сплавов, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что добавки кадмия от 0,01 до 0,5 масс.% к исходному алюминиево-

Таблица. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi с кадмием в 3% растворе NaCl

Table. Corrosion and electrochemical characteristics of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi with cadmium in 3% solution NaCl

Среда NaCl / NaCl medium	Содержание кадмия в сплаве / Cadmium content in alloy	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.) / Electrochemical potentials, V				Скорость коррозии / Corrosion rate	
масс.% / mass. %		$-E_{св. кор.} / -E_{fr. cor.}$	$-E_{кор.} / -E_{cor.}$	$-E_{н.о.} / -E_{pit.}$	$-E_{пен.} / -E_{rep.}$	$I_{кор} \cdot 10^2, \text{А/м}^2$ / $I_{cor} \cdot 10^2, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ / $K, \text{г/м}^2 \cdot \text{h}$
0,03	0,0	0,860	1,100	0,600	0,720	0,049	16,41
	0,01	0,840	1,078	0,584	0,708	0,044	14,74
	0,05	0,832	1,065	0,572	0,700	0,041	13,73
	0,1	0,823	1,049	0,560	0,695	0,039	13,06
	0,5	0,815	1,036	0,547	0,695	0,037	12,40
0,3	0,0	0,890	1,180	0,680	0,768	0,066	22,11
	0,01	0,868	1,160	0,658	0,752	0,062	20,77
	0,05	0,860	1,146	0,646	0,747	0,059	19,76
	0,1	0,853	1,130	0,638	0,747	0,056	18,76
	0,5	0,844	1,117	0,630	0,740	0,053	17,75
3,0	0,0	0,919	1,240	0,735	0,800	0,082	27,47
	0,01	0,885	1,220	0,716	0,776	0,077	25,79
	0,05	0,878	1,213	0,708	0,776	0,075	25,12
	0,1	0,870	1,200	0,700	0,770	0,073	24,45
	0,5	0,86 2	1,192	0,692	0,764	0,070	23,45

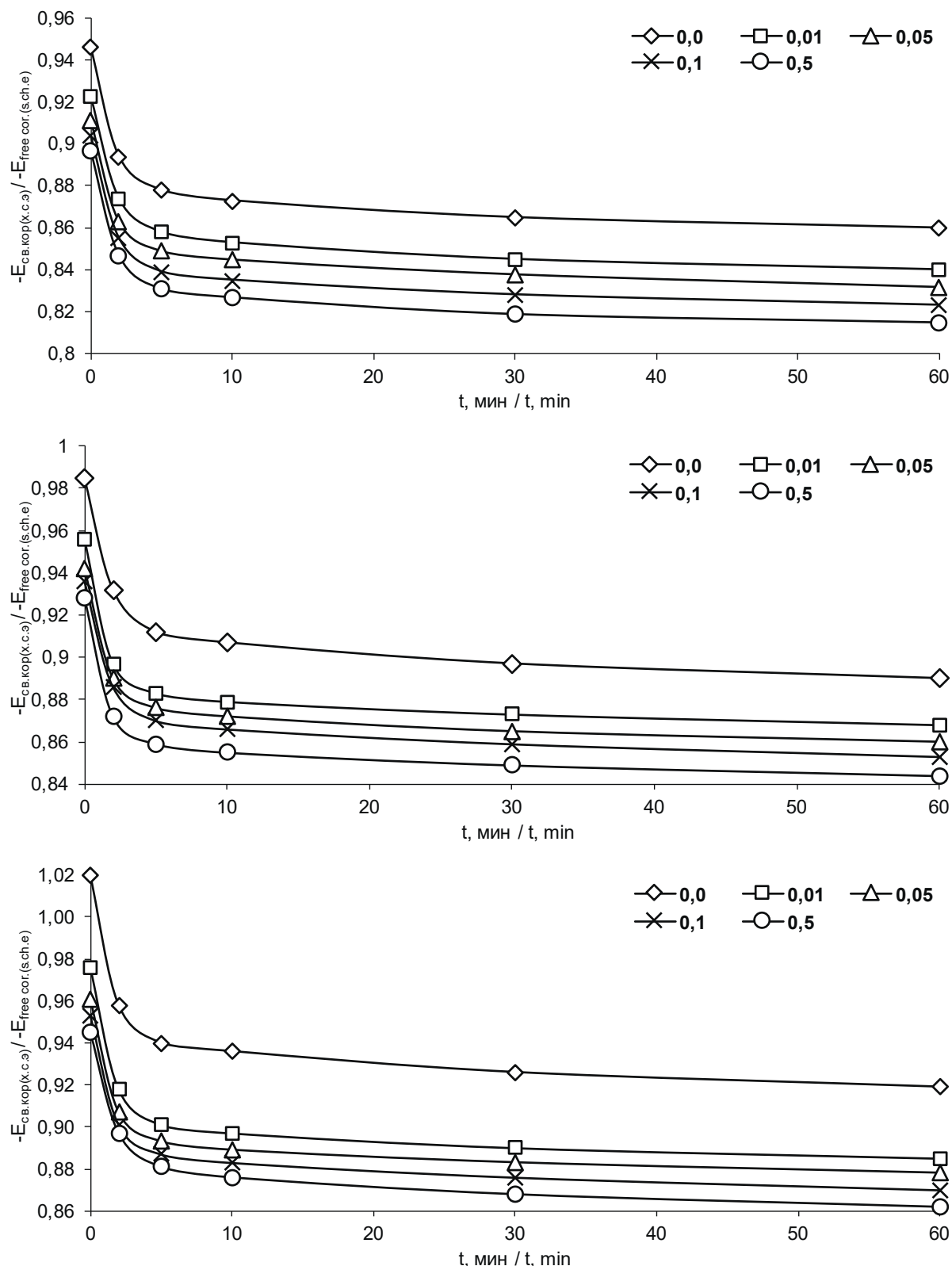


Рис. 2. Временная зависимость потенциала коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (1), содержащего кадмий, масс. %: 0,019 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) в 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% (в) растворах NaCl

Fig. 2. Time dependence of the free corrosion potential ($-E_{\text{free.cor.}}$, V) of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (1) containing cadmium, wt. %: 0,019 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) in an 0,03% (a); 0,3% (b) and 3% (c) NaCl solutions

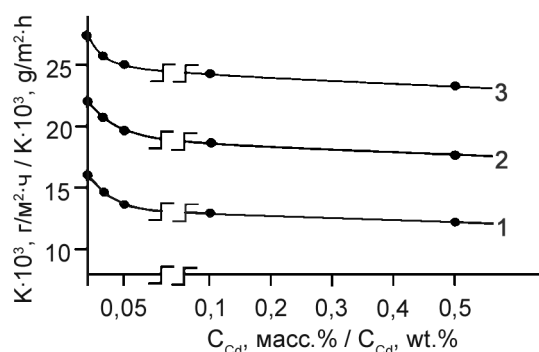


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi от концентрации кадмия в 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) растворах NaCl

Fig. 3. Dependence of the corrosion rate of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi on the concentration of cadmium in 0,03% (1); 0,3% (2) and 3,0% (3) NaCl solutions

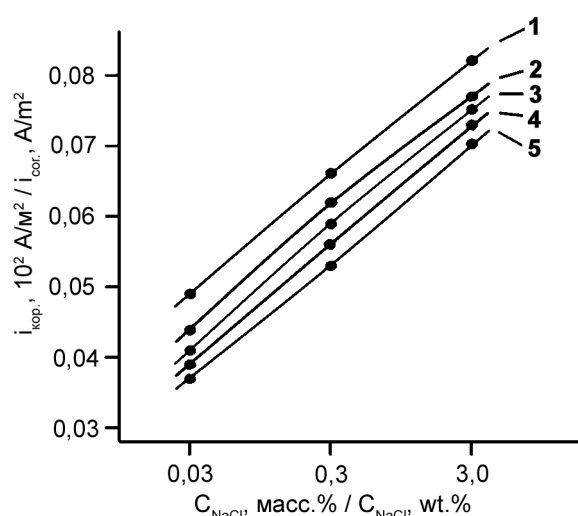
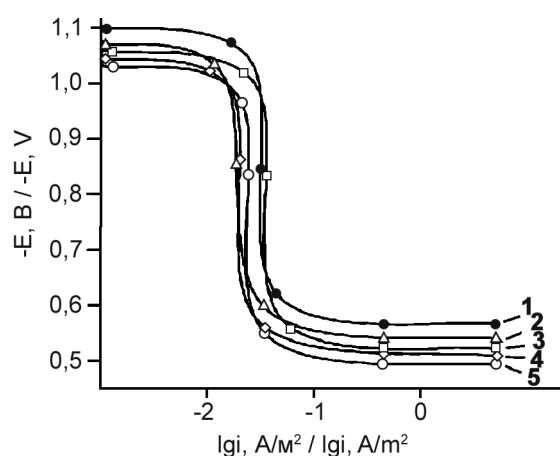
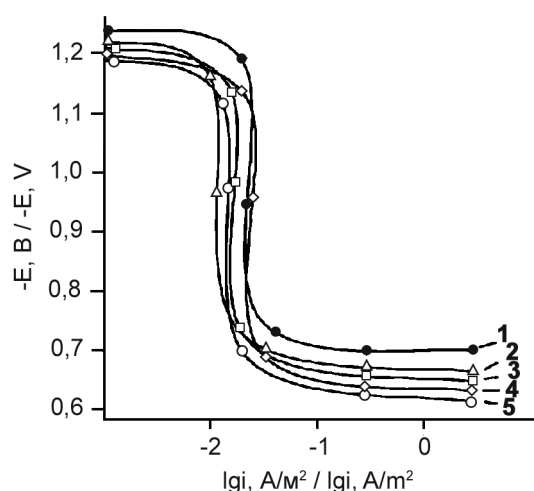


Рис. 4. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (1), содержащего кадмий, масс.%, 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) от концентрации NaCl

Fig. 4. Dependence of the corrosion current density of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (1) containing cadmium, wt %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) from NaCl concentrations



a



b

Рис. 5. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (1), содержащего кадмий, масс.%, 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в 0,03% (a) и 3% (b) растворах NaCl

Fig. 5. Anode polarization (2 mV/s) curves of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (1) containing cadmium, wt %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), in 0,03% (a) and 3% (b) NaCl solutions

му сплаву E-AlMgSi в исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается стойкость сплавов к питтинговой коррозии.

Зависимости скорости коррозии алюми-

ниевое сплава E-AlMgSi от содержания кадмия, в 0,03, 0,3 и 3,0% растворах NaCl приведены на *рис. 3*. Добавки кадмия к алюминиевому сплаву E-AlMgSi уменьшает скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl.

При этом рост концентрации электролита NaCl (хлорид-иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов (*рис. 4*). Скорость коррозии и плотность тока коррозии алюминиевого сплава AlMgSi имеют минимальное значение при концентрации 0,5 масс.% кадмия. Следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.

Анодные ветви поляризационных кривых алюминиевого сплава E-AlMgSi с кадмием приведены на *рис. 5*. Как видно из характера кривых, с повышением содержания легирующего компонента – кадмия – наблюдается смещение в область положительных значений всех электрохимических потенциалов в растворе NaCl, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения легированных кадмием сплавов по сравнению с исходным сплавом.

Повышение коррозионной стойкости сплава E-AlMgSi при легировании кадмием объясняется его модифицирующим действием на форму кристаллов интерметаллида Mg_2Si при кристаллизации сплавов.

Выводы

1. Потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с кадмием в растворе NaCl.

2. Показано, что добавка кадмия до 0,5 масс.%, на 20% увеличивает коррозионную стойкость исходного сплава E-AlMgSi («алдрей»). При этом растёт питтингостойкость сплавов, о чем свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в положительную область значений.

3. Установлено, что с увеличением концентрации хлорид-иона с 0,03 до 3% в растворе скорость коррозии сплавов возрастает в 1,5 раза.

4. Экспериментально выявлено, что до-

бавка кадмия в пределах 0,1...0,5 масс. % является оптимальной в плане разработки состава новых сплавов.

Литература

1. Усов В.В., Займовский А.С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике Том II. – М: Госэнергоиздата, 1957. – 184 с.

2. Райтбарг Л.Х. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение. – Изд. 13-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1979. – 679 с.

3. Альтман М.Б. и др. Промышленные алюминиевые сплавы. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

4. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. – Душанбе: Дониш, 2017. – 258с.

5. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Влияние магния на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. – 2019. – № 4 (30). – С. 45-50.

6. Ганиев И.Н., Абдулаков А.П., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш., Сафаров А.М., Абулхаев В.Д. Влияние добавок висмута на теплофизические и термодинамические свойства алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 86-93.

7. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ 4.5, легированного висмутом. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 38. – С. 8-12.

8. Ганиев И.Н., Абдулаков А.П., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш. Влияние добавок свинца на анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») в среде электролита NaCl // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2020. – № 2. – С. 109-113.

References

1. Usov, V. V., Zaimovsky, A. S. (1957). *Conductor, rheostatic and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering Volume II*. Moscow: Gosenergoizdata.
2. Reitbarg, L. H. (1979). *Aluminum alloys: properties, processing, application*. Ed. 13th, revised and additional. Moscow: Metallurgy.
3. Altman, M. B. and others. (1984). *Industrial aluminum alloys*. Moscow: Metallurgy.
4. Umarova, T. M., Ganiev I. N. (2017). *Corrosion of double aluminum alloys in neutral environments*. Dushanbe: Donish.
5. Bokiev, L. A., Ganiev I. N., Khakimov A. Kh., & Azimov Kh. Kh. (2019). The influence of magnesium on the anodic behavior of the aluminum alloy AZh5K10 in a NaCl electrolyte environment. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 4(30), 45-50.
6. Ganiev, I. N., Abdulakov, A. P., Dzhayloev, J. H., Yakubov, U. Sh., Safarov, A. M., & Abulkhaev, V. D. (2020). The influence of bismuth additives on the thermophysical and thermodynamic properties of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi ("Aldrey"). *News of higher educational institutions. Electronic Engineering Materials*, 23(1), 86-93.
7. Odinaev, F. R., Ganiev, I. N., Safarov, A. G., & Yakubov, U. Sh. (2017). Stationary potentials and anodic behavior of the AZh 4.5 alloy doped with bismuth. *News of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, (38), 8-12.
8. Ganiev, I. N., Abdulakov, A. P., Dzhayloev, J. H., Ganieva, N. I., & Yakubov, U. Sh. (2020). The influence of lead additions on the anodic behavior of the conductive aluminum alloy E-AlMgSi ("Aldrey") in the NaCl electrolyte environment. *Bulletin of the St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1: Natural and technical sciences*, 2, 109-113.

Информация об авторах

Ганиев Изатулло Наврузович, д.х.н., профессор, академик НАНТ, зав. лабораторией, Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ, г. Душанбе, Таджикистан

Джайлоев Джамшед Хусейнович, к.т.н., с.н.с., Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ, г. Душанбе, Таджикистан

Ганиева Наргис Изатуллоевна, к.т.н., доцент, Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими (ТТУ имени М.С. Осими), г. Душанбе, Таджикистан

Ходжаназаров Хайрулло Махмудович, ст. преподаватель, ТТУ имени М.С. Осими, г. Душанбе, Таджикистан

Холов Ёрмахмад Джонмахмадович, ассистент, Дангаринский государственный университет, г. Дангара Таджикистан

Амонзода Илхом Темур, д.т.н., доцент, Технологический университет Таджикистана, г. Душанбе, Таджикистан

Information about authors

Izatullo N. Ganiev, Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of NAST, Head of Laboratory, Institute of Chemistry named after V.I. Nikitina NAST, Dushanbe, Tajikistan

Jamshed H. Dzhayloev, Ph.D. in Technical Sciences, senior researcher, Institute of Chemistry named after V.I. Nikitina NAST, Dushanbe, Tajikistan

Nargis I. Ganieva, Ph.D. in Technical Sciences, associate professor, Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi (TTU named after M.S. Osimi), Dushanbe, Tajikistan

Khairullo M. Khojanazarov, senior lecturer, TTU named after M.S. Osimi, Dushanbe, Tajikistan

Yormahmad J. Kholov, assistant, Dangari State University, Dangara, Tajikistan

Ilkhom T. Amonzoda, Doctor of Technical Sciences, associate professor, Technological University of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan



ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-4

Распределение тока катодной защиты и остаточной коррозии в дефектах изоляции магистральных нефтегазопроводов большого диаметра

В.И. Хижняков, А.В. Негодин, В.С. Калиниченко✉

Томский государственный архитектурно-строительный университет,
РФ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, д. 2

e-mail: kvs-2010@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты длительных коррозионных испытаний образцов из трубной стали 17ГС в натурных условиях на специально оборудованном полигоне с использованием трубы диаметром 1220 мм.

Установлено, что сезонное промерзание грунта не оказывает заметного влияния на протекание токов коррозионных макропар дифференциальной аэрации. Перераспределение убыли массы образцов за счет протекания макропар дифференциальной аэрации в высокоомных грунтах таежно-болотной зоны центральной части Западной Сибири не превышает 2...5% от общей убыли массы образцов, что свидетельствует о том, что наиболее эффективны в этих условиях токи коррозионных микропар.

На основе результатов длительных коррозионных испытаний установлено, что когда плотность тока катодной защиты равна плотности предельного тока по кислороду, при катодной поляризации 0,15...0,30 В, на всех образцах скорость коррозии уменьшается до значений, не превышающих 0,005...0,010 мм/год, хотя в отсутствие катодной защиты скорости коррозии этих образцов, находящихся в различных условиях доставки кислорода, составляли 0,08...0,13 мм/год.

Показано, что решающим критерием при выборе оптимальных режимов катодной защиты, позволяющему в экспрессном режиме определять остаточную скорость коррозии сталей при различных режимах катодной защиты и сводить к контролируемому минимуму протекание реакции катодного разложения воды с выделением на защищаемой поверхности водорода, может служить отношение плотности тока катодной защиты к плотности предельного тока по кислороду.

Ключевые слова: магистральные нефтегазопроводы, изоляция, коррозия, испытания, катодная защита, оптимальные параметры.

Для цитирования: Хижняков В.И., Негодин А.В., Калиниченко В.С. Распределение тока катодной защиты и остаточной коррозии в дефектах изоляции магистральных нефтегазопроводов большого диаметра // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 30-39. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-4

Статья получена: 08.02.2023, опубликована 01.12.2023.

Distribution of cathodic protection current and residual corrosion in insulation defects of large-diameter oil and gas pipelines

V.I. Khizhnyakov, A.V. Negodin, V.S. Kalinichenko✉

Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering,
2, Solyanaya Square, Tomsk, 634003, Russian Federation

e-mail: kvs-2010@mail.ru

Abstract. The results of long-term corrosion tests of 17GS pipe steel samples under field conditions at a specially equipped landfill using a pipe with a diameter of 1220 mm are presented.

It is established that seasonal freezing of the soil does not have a noticeable effect on the flow of currents of corrosive macroparticles of differential aeration. The redistribution of the loss of mass of samples due to the flow of macroparticles of differential aeration in high-resistance soils of the taiga-swamp zone of the central part of Western Siberia does not exceed 2...5% of the total loss of mass of samples, which indicates that the currents of corrosive microparticles are most effective in these conditions.

Based on the results of long-term corrosion tests, it was found that when the cathodic protection current density is equal to the oxygen limit current density, with cathodic polarization of 0,15...0,30 V, the residual corrosion rate due to the effect of self-regulation of cathodic protection on all samples decreases to values not exceeding 0,005...0,010 mm/year, although in the absence of cathodic The corrosion protection rates of these samples under various oxygen delivery conditions were 0,08...0,13 mm/year.

It is shown that the ratio of the cathodic protection current density to the oxygen limit current can serve as the decisive criterion for choosing the optimal cathodic protection modes, which allows determining the residual corrosion rate of steels in express mode under various cathodic protection modes and reducing the cathodic decomposition reaction of water with the release of hydrogen on the protected surface to a controlled minimum.

Keywords: main oil and gas pipelines, insulation, corrosion, testing, cathodic protection, optimal parameters.

For citation: Khizhnyakov, V. I., Negodin, A. V., & Kalinichenko, V. S. (2023). Distribution of cathodic protection current and residual corrosion in insulation defects of large-diameter oil and gas pipelines. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 30-39. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-4

Received: February 08, 2023. Published: December 01, 2023.

Введение

Важнейшим направлением обеспечения безаварийной эксплуатации магистральных нефтегазопроводов является обеспечение их противокоррозионной защиты, преимущественно определяемой эффективностью катодной защиты. Катодная защита наиболее эффективно подавляет течение коррозионного процесса с кислородной деполяризацией (в нейтральных и слабощелочных грунтах), когда скорость коррозии лимитируется стадией массопереноса молекул кислорода из объема грунта к корродирующей поверхности трубопровода. Перенос кислорода из окружающего грунта к оголенной катодно защищаемой поверхности трубопровода осуществляется за счет диффузии и конвективного переноса вместе с движущимся почвенным электролитом. Прохождение тока катодной защиты сопровождается изменением концентрации кислорода на защищаемой поверхности трубопровода и появлением концентрационной поляризации $\Delta\phi_{con}$, которая пропорциональна разности логарифмов концентраций кислорода на защищаемой поверхности трубопровода C_s и в объеме почвенного электролита C_v :

$$\Delta\phi_{con} = \frac{RT}{nF} \ln C_s - \frac{RT}{nF} \ln C_v = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{C} \quad (1)$$

При постоянном напряжении станции катодной защиты (СКЗ) плотность тока катодной защиты j_{pro} определяется величиной поляризационного сопротивления R_{pol} , удельным сопротивлением грунта R_{gr} и сопротивлением металлических проводов R_{pr} , которым, вследствие его малости по сравнению с R_{gr} и R_{pol} , можно пренебречь. Таким образом, общее сопротивление для протекания тока катодной защиты равно:

$$R_{\Sigma} = R_{pol} + R_{gr} \quad (2)$$

Поляризационное сопротивление R_{pol} на

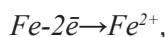
границе «труба–земля» зависит от условий доставки кислорода в зону реакции. Плотность тока катодной защиты j_{pro} связана с плотностью тока коррозии j_{cor} и требуемой величиной катодной поляризации $\Delta\phi_{con}$ соотношением:

$$j_{pro} = j_{cor} \exp(\Delta\phi / R_{pol}). \quad (3)$$

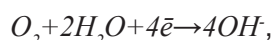
Поляризационное сопротивление R_{pol} , помимо R_{gr} , представляет собой дополнительное сопротивление для протекания защитного тока: увеличение величины катодной поляризации препятствует дальнейшему изменению концентрации кислорода. Для условий, когда плотность катодного тока лимитируется доставкой кислорода к корродирующей поверхности, $R_{pol} \rightarrow \infty$, следовательно, $\exp(\Delta\phi_{con} / R_{pol}) \rightarrow 1$, а величина плотности тока катодной защиты приближается к исходной скорости коррозии $j_{pro} = j_{cor}$. Именно для этих условий катодная защита экономически оправдана и находит широкое применение [1]. Следует подчеркнуть, что в почвенном электролите присутствуют как катионы H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , так и анионы OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} . При включении СКЗ у анодного заземления возникает облако отрицательных ионов, а у трубопровода – положительных ионов, которые экранируют поле катодной защиты трубопровода. Помимо кислорода, на катодно защищаемой поверхности могут восстанавливаться катионы H^+ , Fe^{3+} . Катионы, K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , содержащиеся в почвенном электролите, по отношению к электрону остаются индифферентными. Следует заметить, что при постоянном напряжении на выходе СКЗ все катионы и анионы, содержащиеся в почвенном электролите под воздействием электрического поля между анодным заземлением и трубопроводами, участвуют в переносе тока катодной защиты. При достаточно большом расстоянии между анодным за-

землением и трубопроводом (более 250 м) трубопровод и анодное заземление можно рассматривать отдельно, принимая потенциал в толще грунта между трубопроводом и анодным заземлением равным нулю.

В отсутствие катодной защиты, при образовании сквозных дефектов изоляции на подземном стальном трубопроводе при контакте оголенной поверхности трубопровода с почвенным электролитом, начинается ионизация атомов железа:



валентные электроны которого забирают растворенный в почвенном электролите кислород:



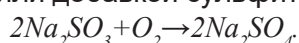
не вступая в прямое взаимодействие с железом. Поскольку возникающий электрический ток между анодными и катодными участками пропорционален площади корродирующей поверхности S , количественной характеристикой коррозионного процесса является плотность коррозионного тока:

$$j = \frac{I}{S}, \quad (4)$$

где I – ток коррозии;

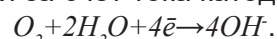
S – площадь рабочей поверхности стального образца.

В слабоминерализованных высокоомных грунтах таежно-болотной зоны центральной части Западной Сибири скорость коррозии по истечении коррозионных испытаний за один год устанавливается в пределах 0,08...0,13 мм/год. В отсутствие кислорода скорость коррозии в модельном электролите слабоминерализованных грунтов (0,05%-ный раствор $NaCl$) не превышает 0,01 мм/год (время лабораторных коррозионных испытаний 720 час), что свидетельствует о том, что роль основного окислителя, химически связывающего электроны в катодном процессе, выполняют молекулы растворенного в почвенном электролите кислорода. Обескислороживание модельного электролита осуществляли добавкой сульфита натрия:

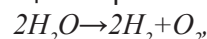


При включении катодной защиты, когда плотность защитного тока достигает значений плотности предельного (диффузионного) тока по кислороду, концентрация кислорода на катодно защищаемой поверхности

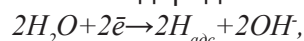
трубопровода равна нулю, то есть весь кислород, поступающий к оголенной поверхности трубы, восстанавливается за счет электронов внешнего источника тока. В процессе проведения лабораторных коррозионных испытаний установлено, что катодная защита позволяет снизить скорость коррозии трубных сталей до значений, не превышающих 0,005...0,010 мм/год, соответствующих 3-му баллу коррозионной стойкости металлов (стойкое), когда плотность тока катодной защиты j_{pro} совпадает с плотностью предельного тока по кислороду j_{lim} [2]. То есть для условий коррозии с кислородной депполяризацией скорость остаточной коррозии можно не только легко определить по соотношению между плотностью тока катодной защиты j_{pro} и плотностью предельного тока по кислороду $j_{np}: j_{pro}/j_{lim}$, но и регулировать путем изменения j_{pro} . Когда $j_{pro} < j_{lim}$, на практике наблюдается недозащита, когда кислород, поступающий к образцу не полностью связывается под воздействием тока катодной защиты и часть его расходуется на окисление металла – катодная защита не обеспечивает подавление коррозии до допустимых величин. При $j_{pro} = j_{lim}$ – катодная защита обеспечивает подавление коррозии до допустимых значений, так как весь кислород, поступающий в зону реакции восстанавливается за счет тока катодной защиты:



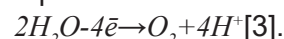
При $j_{pro} > j_{lim}$ – наступает перезащита, когда потенциал катодной защиты достигает значений потенциала разложения воды:



и под воздействием тока катодной защиты на защищаемой поверхности трубопровода начинает протекать особо нежелательная реакция катодного разложения воды с посадкой ад-атомов водорода:



а на анодном заземлении – с выделением кислорода и протонов:



Представляет интерес то, как распределяется плотность тока катодной защиты при постоянном напряжении СКЗ по периметру трубопровода большого диаметра – 1220 мм, до каких значений ток катодной защиты подавляет течение коррозионного процесса, когда скорость коррозии в отсутствие катодной за-

щиты при неизменном режиме СКЗ в верхней части трубы, на боковой поверхности и под трубой изменяется в широких пределах.

На рис. 1 представлена схема полигона для исследования распределения плотности тока катодной защиты и плотности остаточной скорости коррозии на трубопроводе диаметром 1220 мм, когда условия протекания коррозии в дефектах изоляции различны. В качестве образцов для коррозионных испытаний была выбрана трубная сталь 17ГС феррито-перлитного класса. Скорость коррозии стальных образцов определяли весовым методом (ГОСТ 9.506-87). Затем весовой показатель коррозии пересчитывали в глубинный:

$$h_{cor}^d = 8,76 \cdot K_{cor}^w / \rho_{st}, \quad (5)$$

где h_{cor}^d – глубинный показатель коррозии, мм/год;

K_{cor}^w – весовой показатель коррозии, г/м²·час;

ρ_{st} – плотность стали, г/м³.

Длительность коррозионных испытаний образцов – 1 год. Образцы укладывали в глинистый грунт у верхней, боковой и нижней образующей трубопровода. С целью изучения сезонных изменений величины коррозионных токов макропар дифференциальной аэрации часть образцов нижней боковой и верхней образующей трубопровода были короткозамкнуты через микроамперметры М906, вторая часть образцов находилась в свободном разомкнутом состоянии. Для контроля глубины промерзания грунта на полигоне, на глубину укладки трубы (до нижней образующей), была установлена полиэтиленовая трубка (ПНД) диаметром 20 мм, в которую опускали резиновую трубку диаметром 12 мм, заполненную водой. Глубина укладки трубы (до нижней образующей) составляла 2,4 м. Зимой резиновую трубку вынимали и по длине льда в трубке определяли глубину промерзания грунта в данный момент времени.

Стальные образцы у верхней образую-

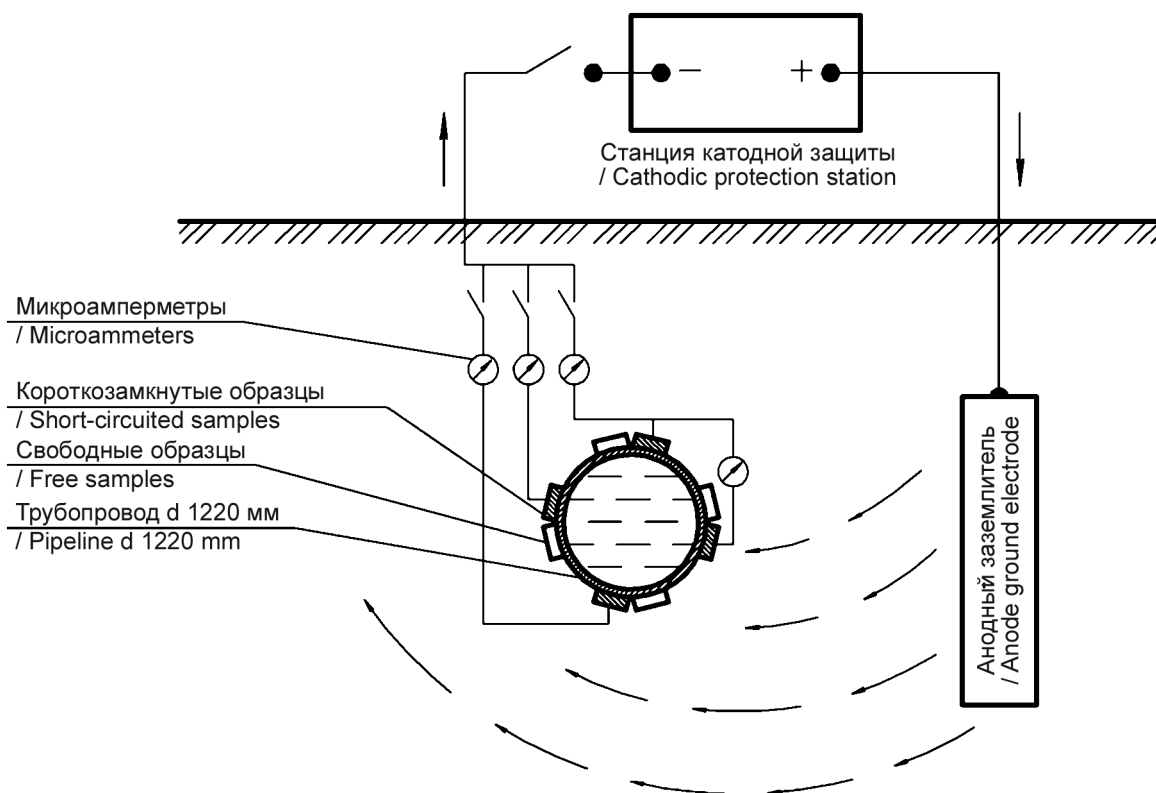


Рис. 1. Схема полигона для исследования распределения плотности тока катодной защиты и остаточной скорости коррозии на трубопроводе диаметром 1220 мм

Fig. 1. Scheme of the test site for studying the distribution of cathodic protection current density and residual corrosion rate on a pipeline with a diameter of 1220 mm

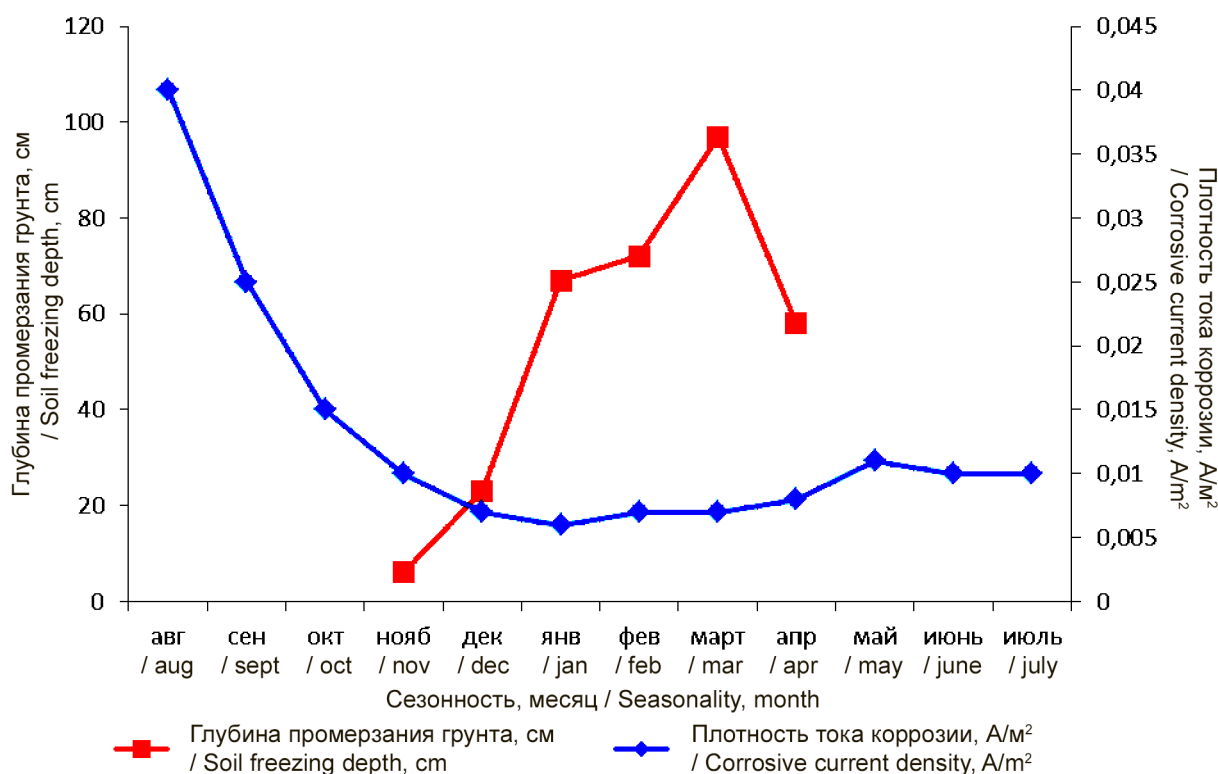


Рис. 2. Изменение глубины промерзания глинистого грунта и токов пар дифференциальной аэрации в течение года

Fig. 2. Changes in the freezing depth of clay soil and differential aeration vapor currents throughout the year

щей трубопровода находились на глубине 1,2 м, у боковой – на глубине 1,8 м и нижней – на глубине 2,4 м.

На рис. 2 представлена зависимость глубины промерзания глинистого грунта и тока макропары дифференциальной аэрации, протекающей между образцами, установленными у верхней образующей и нижней (под трубой) от времени в течение года.

В течение года максимальная глубина промерзания грунта составила 0,97 м. Образцы в течение всего эксперимента находились в талом грунте. Ход экспериментальных результатов, представленных на рис. 2, свидетельствует о том, что промерзание верхнего слоя грунта на глубину 0,97 м практически не оказывает влияние на величину токов коррозионных макропар дифференциальной аэрации. Наблюдаемое явление обусловлено, по-видимому, тем, что в порах грунта кислорода достаточно для протекания коррозионного процесса, в том числе и зимой, при промерзании его верхнего горизонта.

На рис. 3 представлены результаты коррозионных испытаний свободных и короткозамкнутых образцов верхней и нижней образующей трубопровода диаметром 1220 мм.

Представленные на рис. 3 результаты коррозионных испытаний стальных образцов свидетельствуют о том, что плотность тока коррозии максимальна на свободных и короткозамкнутых образцах верхней образующей, где доставка кислорода к корродирующей поверхности наиболее облегчена – 0,066...0,080 А/м². Плотность коррозионного тока на образцах нижней образующей (под трубой), где доставка кислорода к корродирующей поверхности наиболее затруднена, не превышает 0,03...0,04 А/м². Плотность коррозионного тока на образцах рассчитывали по убыли массы образцов по формуле:

$$j_{cor} = \Delta M / q \cdot \tau \cdot s, \quad (6)$$

где ΔM – убыль массы образца за 1 год коррозионных испытаний, г;

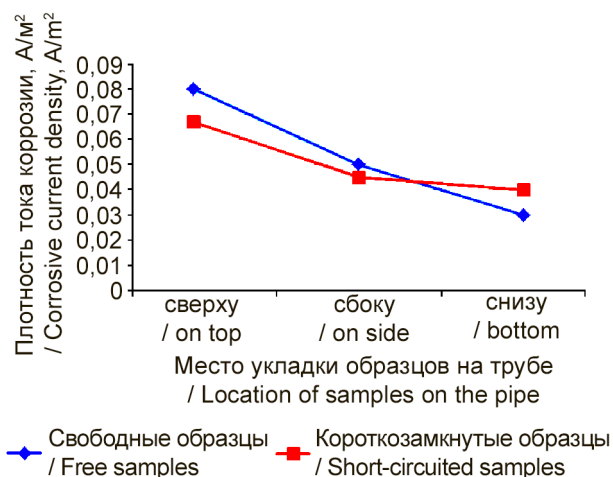


Рис. 3. Распределение плотности коррозионного тока свободных и короткозамкнутых образцов по периметру трубопровода диаметром 1220 мм

Fig. 3. Distribution of the corrosion current density of free and short-circuited samples along the perimeter of a pipeline with a diameter of 1220 mm

q – электрохимический эквивалент Fe^{2+} , $q = 1,042$ г/А·ч;
 τ – время коррозионный испытаний, $\tau = 8876$ ч;
 S – площадь рабочей поверхности образцов, $S = 0,0025$ м².

Убыль массы короткозамкнутых образцов верхней образующей, за счет протекания тока дифференциальной аэрации, уменьшилась по сравнению со свободными образцами на 0,347 г, а убыль массы короткозамкнутых образцов нижней образующей, наоборот, увеличилась по сравнению со свободными образцами на 0,301 г. Уменьшение убыли массы короткозамкнутых образцов верхней образующей трубопровода за счет протекания тока коррозионной макропары дифференциальной аэрации практически соответствует увеличению убыли массы образцов нижней образующей. Плотность коррозионного тока макропары дифференциальной аэрации между образцами верхней и нижней образующей трубопровода диаметром 1220 мм в течение года изменялась в пределах от 0,04 (в начале) до 0,01 А/м² (в конце коррозионных испытаний, рис. 2). На основе полученных значений перераспределенной убыли массы образцов

верхней и нижней образующей средняя расчетная плотность тока коррозионной макропары дифференциальной аэрации равна 0,0014 А/м², что составляет 2% от величины коррозионного тока образцов верхней образующей и 5,33% для образцов нижней образующей трубопровода. Незначительное перераспределение убыли массы образцов за счет функционирования макропары дифференциальной аэрации, по-видимому, обусловлена значительным удельным сопротивлением глинистого грунта, которое, на момент извлечения образцов из грунта, составляло 45 Ом·м. В этих условиях наиболее эффективны токи коррозионных микропар из-за малых расстояний между анодными и катодными участками корродирующей поверхности. В условиях эксперимента высокое сопротивление грунта существенно ограничивало протекание коррозионного тока макропары и практически не оказывало влияния на протекание коррозионных токов микропар.

Характер распределения плотности тока коррозии короткозамкнутых и свободных образцов верхней, боковой и нижней образующей трубопровода диаметром 1220 мм (рис. 3) свидетельствуют о существенной неравномерности протекания коррозионного процесса. Скорости коррозии образцов различаются в 1,5...2,5 раза. Для этих условий представляет интерес вопрос о распределении плотности защитного тока и остаточной скорости коррозии этих образцов при постоянном напряжении на СКЗ. Схема экспериментального полигона для проведения коррозионных испытаний в полевых условиях (рис. 1) позволяла установить основную закономерность распределения плотности защитного тока на образцах, имитирующих сквозные дефекты изоляции трубопровода $D_y = 1220$ мм, находящихся в различных коррозионных условиях. На рис. 4 представлена картина распределения плотности тока катодной защиты и величины катодной поляризации по периметру трубопровода диаметром 1220 мм.

Результаты измерений, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что плотность тока катодной защиты на короткозамкнутых образцах (имитирующих дефекты изоляции трубопровода), находящихся в

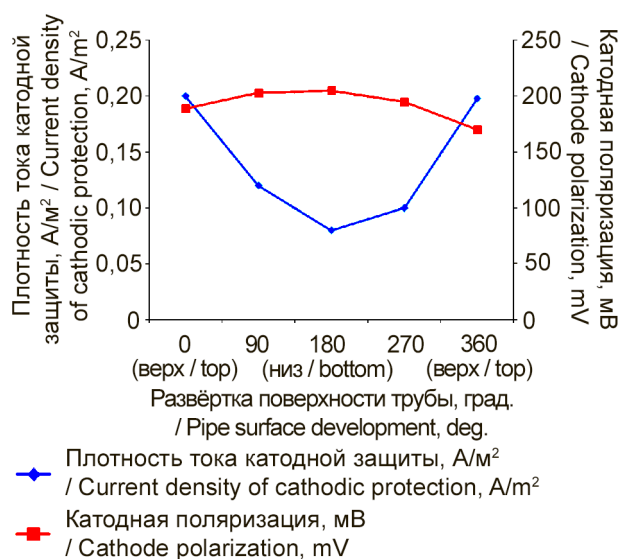


Рис. 4. Распределение плотности тока катодной защиты и величины катодной поляризации по периметру трубопровода $D_y=1220$ мм при неизменном режиме катодной защиты

Fig. 4. Distribution of cathodic protection current density and cathodic polarization value along the perimeter of the pipeline $D=1220$ mm with a constant cathodic protection mode

различных условиях доставки кислорода, при постоянном напряжении СКЗ изменяется от $0,23 \text{ A/m}^2$ (у верхней образующей, где доставка кислорода облегчена) до $0,07 \text{ A/m}^2$ (у нижней образующей, где доставка кислорода наиболее затруднена). Неравномерность распределения тока катодной защиты связана с различными сопротивлениями, которые преодолевает ток при прохождении от анодного заземления до защищаемых образцов (дефектов изоляции катодно защищаемого трубопровода). Выше было сказано, что общее сопротивление цепи катодной защиты складывается из поляризационного и омического сопротивлений:

$$R_{\Sigma} = R_{pol} + R_{gr} . \quad (7)$$

Величина удельного омического сопротивления грунта R_{gr} по периметру трубы была практически одинакова – $45 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, тогда становится очевидно, что неравномерное распределение защитного тока по периметру трубопровода большого диа-

метра связана с величиной поляризационного сопротивления R_{pol} . Поляризационное сопротивление R_{pol} , локализованное на границе «труба–земля» обусловлено преимущественно медленностью протекания реакции электровосстановления молекулярного кислорода, определяемой скоростью его диффузии в зону реакции из толщи грунта. Результаты измерений свидетельствуют о том, что плотность тока катодной защиты в дефектах верхней и нижней образующих различается примерно в тех же пределах, что и плотность тока коррозии в отсутствие катодной защиты – в $1,5 \dots 2,5$ раза. Следовательно, неизменность величины катодной поляризации на всех образцах по периметру трубы $D_y=1220$ мм связана с тем, что между величиной катодной поляризации $\Delta\phi$ и отношением j_{pro}/j_{cor} наблюдается пропорциональная зависимость, что соответствует уравнению концентрационной поляризации:

$$\Delta\phi_{con} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{j_{pro}}{j_{cor}} . \quad (8)$$

В условиях эксперимента плотность тока катодной защиты практически повторяет ход распределения плотности коррозионного тока в отсутствие катодной защиты и подавляет течение коррозионного процесса образцов практически до одной и той же величины во всех пространственных положениях относительно трубопровода диаметром 1220 мм, независимо от условий доставки основного окислителя – кислорода (рис. 5).

Сопоставление результатов коррозионных испытаний стальных образцов приведенных на рис. 4, рис. 5 и представленных в таблице, свидетельствуют о том, что несмотря на большое различие плотностей защитного тока, величина катодной поляризации $\Delta\phi$, отношение плотности тока катодной защиты к плотности коррозионного тока и скорость остаточной коррозии в условиях эксперимента оставались практически неизменными на всех образцах, независимо от их пространственного положения.

Совокупность экспериментальных результатов, представленных в таблице, свидетельствует о том, что в дефектах изо-

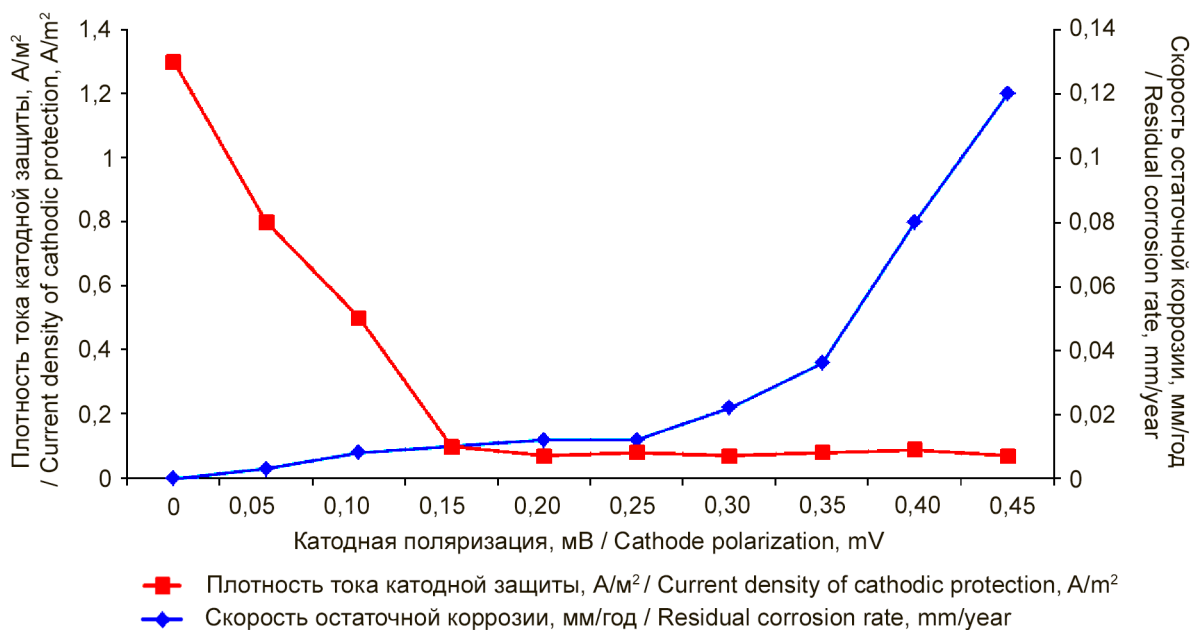


Рис. 6. Распределение плотности тока катодной защиты и остаточной скорости коррозии по периметру трубопровода диаметром 1220 мм при $\Delta\phi=0,25$ В

Fig. 6. Distribution of cathodic protection current density and residual corrosion rate along the perimeter of a pipeline with a diameter of 1220 mm at $\Delta\phi=0,25$ V

Таблица. Распределение величины катодной поляризации $\Delta\phi$, отношения j_{pro}/j_{cor} и остаточной скорости коррозии по периметру трубопровода диаметром 1220 мм

Table. Distribution of cathodic polarization value $\Delta\phi$, ratio j_{pro}/j_{cor} and residual corrosion rate along the perimeter of a pipeline with a diameter of 1220 mm

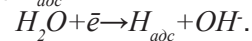
Развертка поверхности трубы, град / Pipe surface development, deg	0 Верх трубы / Top of the pipe	90 Бок трубы / Side of the pipe	180 Под трубой / Under the pipe
Величина катодной поляризации $\Delta\phi$, мВ / Magnitude of cathodic polarization $\Delta\phi$, mV	180	200	205
Отношение $j_{pro}/j_{cor}=const$ / Attitude $j_{pro}/j_{cor}=const$	2,67	2,46	2,5
Остаточная скорость коррозии, мм/год при $j_{pro}/j_{cor}=1...5$ / Residual corrosion rate, mm/year at $j_{pro}/j_{cor}=1...5$	0,018	0,013	0,015

ляции трубопровода, находящихся в различных условиях доставки кислорода сохраняется соотношение $j_{pro}/j_{cor}=const$, что, в свою очередь, обуславливает неизменность величины катодной поляризации $\Delta\phi=const$ и остаточной скорости коррозии в дефектах, находящихся в различных коррозионных условиях.

При $j_{pro}/j_{cor}=1...5$ остаточная скорость коррозии образцов, находящихся в различных коррозионных условиях подавлялась током катодной защиты до значений, не превышающих 0,013...0,018 мм/год, хотя в отсутствие катодной защиты она изменялась в пределах от 0,08...0,13 мм/год (у верхней образующей) до 0,025...0,040 мм/год – у нижней (под трубой). Следует отметить, что увеличение катодной поляризации за пределы реализации предельного тока по кислороду (более 0,3 В) не приводит к уменьшению остаточной скорости коррозии. Действительно, на рис. 6 представлены значения плотности тока катодной защиты и значения величины остаточной скорости коррозии стальных образцов при различных значениях катодной поляризации.

Представленные на рис. 6 результаты свидетельствуют о том, что при смещении потенциала от стационарного значения на 150...300 мВ реализуется площадка предельного тока по кислороду, когда концентрация кислорода на защищаемой поверхности равна нулю. При этом режиме катодной защиты весь молекулярный кислород, доставляемый в единицу времени к защищаемой поверхности, немедленно восстанавливается за счет электронов, поступающих от СКЗ, а не за счет электронов реакции окисления стальных образцов. При равенстве j_{pro}/j_{cor} остаточная скорость коррозии не превышает допустимых для магистральных нефтегазопроводов значений 0,005...0,010 мм/год, соответствующих стойкому коррозионному состоянию. Дальнейшее увеличение катодной поляризации более 300 мВ приводит к резкому увеличению плотности тока катодной защиты, что связано с началом протекания реакции катодного разложения воды с выделением катодного водорода на защищаемой поверхности образцов. Выделение на катодно защищаемой поверхности трубопровода га-

зообразного водорода H_2 и диффузионное проникновение водорода в структуру трубной стали идут через одинаковую промежуточную стадию – адсорбированный атомарный водород H_{ad} :



Следует особо отметить, что протекание реакции катодного разложения воды не приводит к уменьшению остаточной скорости коррозии (рис. 6). Посадка ад-атомов водорода H_{ad} на катодно защищаемой поверхности приводит к наводороживанию структуры трубной стали без практического уменьшения скорости остаточной коррозии. Адсорбция водорода на напряженной поверхности длительно эксплуатируемых высоконапорных газонефтепроводов приводит к появлению стресс-коррозионных трещин, ориентированных перпендикулярно максимальным кольцевым растягивающим напряжениям, создаваемых рабочим давлением в трубопроводе [4] (рис. 7).

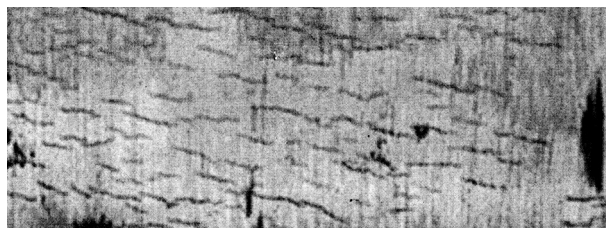


Рис. 7. Поверхностные стресс-коррозионные трещины под отслоившейся изоляцией на катодно защищаемой поверхности высоконапорного магистрального газопровода

Fig. 7. Surface stress-corrosion cracks under peeled insulation on the cathodically protected surface of a high-pressure main gas pipeline

Замедленное разрушение высоконапорных магистральных нефтегазопроводов всегда начинается с появлением и развитием коррозионных язв и стресс-коррозионных трещин на их внешней катодно защищаемой поверхности, что вызывает настоятельную необходимость разработки инструментального метода контроля режимов катодной защиты, при которых образование коррозионных язв и посадка ад-атомов водорода были бы исключены. Коррозионные язвы на

катодно защищаемой поверхности образуются, когда величина катодной поляризации $\Delta\varphi < 150$ мВ, а ад-атомы на поверхности трубопровода появляются, когда величина катодной поляризации превышает $\Delta\varphi > 300$ мВ (рис. 6). На практике определить величину катодной поляризации катодно защищаемого трубопровода в большинстве случаев не представляется возможным. В то время, как отношение j_{pro}/j_{cor} можно легко определить на любом участке трассы магистрального трубопровода при наличии контрольно-измерительной колонки [5].

Таким образом, полученная совокупность экспериментальных результатов свидетельствует о том, что решающим критерием при выборе оптимальных режимов катодной защиты, позволяющим в экспрессном режиме определять остаточную скорость коррозии сталей при различных режимах катодной защиты и сводить к контролируемому минимуму протекание реакции катодного разложения воды с посадкой на защищаемой поверхности ад-атомов водорода может служить отношение плотности тока катодной защиты к плотности предельного тока по кислороду j_{pro}/j_{cor} .

Литература

1. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.
2. Хижняков В.И. Определение остаточной скорости коррозии трубопроводов при различных режимах катодной защиты // Практика противокоррозионной защиты. – 2008. – № 2. – С. 18-22.
3. Хижняков В.И. Предупреждение выде-

ления водорода при выборе потенциалов катодной защиты подземных стальных трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 9. – С. 7-10.

4. Хижняков В.И., Негодин А.В. Коррозионное растрескивание катодно защищаемых газонефтепроводов в процессе длительной эксплуатации. // Вестник ТГАСУ. – 2017. – № 4. – С. 82-92.

5. Хижняков В.И., Иванов Ю.А., Назаров Б.Ф., Мошкин В.В. Датчики и приборы для диагностики и повышения эффективности катодной защиты газотранспортных систем // В сб. Газотранспортные системы: настоящее и будущее. – 2007. – С. 100-101.

References

1. Kolotyrkin, Ya. M. (1985). *Metal and corrosion*. Moscow: Metallurgy.
2. Khizhnyakov, V. I. (2008). Determination of the residual corrosion rate of pipelines under various cathodic protection modes. *Theory and Practice of corrosion protection*, (2), 18-22.
3. Khizhnyakov, V. I. (2009). Prevention of hydrogen evolution when choosing cathodic protection potentials for underground steel pipelines. *Corrosion: materials, protection*, (9), 7-9.
4. Khizhnyakov, V. I., Negodin, A. V. (2017). Corrosion cracking of cathodically protected gas and oil pipelines during long-term operation. *Bulletin of TGASU*, (4), 82-92.
5. Khizhnyakov, V. I. Ivanov, Yu. A., Nazarov, B. F., & Moshkin, V. V. (2007). Sensors and devices for diagnostics and increasing the efficiency of cathodic protection of gas transportation systems. *Gas transmission systems: present and future*. 100-101.

Информация об авторах

Хижняков Валентин Игнатьевич, д.т.н., профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет (ТГАСУ), г. Томск, Российская Федерация
Негодин Александр Викторович, старший преподаватель, ТГАСУ, г. Томск, Российская Федерация
Калиниченко Владимир Сергеевич, старший преподаватель, ТГАСУ, г. Томск, Российская Федерация

Information about authors

Valentin I. Khizhnyakov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering (TGASU), Tomsk, Russian Federation
Alexander V. Negodin, senior lecturer, TSASU, Tomsk, Russian Federation
Vladimir S. Kalinichenko, senior lecturer, TGASU, Tomsk, Russian Federation



doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-5

Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата

О.И. Зайцев¹, А.В. Черепакха², М.Р. Эренбург¹, В.Л. Филиппов¹, А.В. Руднев¹✉

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

e-mail: rudnev@phych.e.ac.ru

Аннотация. Понимание процесса (со)осаждения лантаноидов является важным шагом к возможности их эффективного рециклинга и электрохимического формирования материалов на основе лантаноидов. Растущий интерес к органическим ионным системам, таким как ионные жидкости, обусловлен их превосходными физико-химическими свойствами, в частности – нелетучестью, термической и электрохимической стабильностью. Кроме того, органические ионные системы могут использоваться для экстракции лантаноидов. Таким образом, комбинированный процесс экстракции и электроосаждения имеет хорошие практические перспективы. В этой работе мы исследовали электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата (ТМФ). Показано, что при катодной поляризации *Pt* электрода в растворе *Co(II)* в ТМФ формируется зернистый осадок *Co*, в то время как в растворе *La(III)* в ТМФ осаждение *La* не наблюдали. Однако вольтамперометрические данные и данные микроскопии и элементного анализа указывают на то, что в растворе, содержащем как *La(III)*, так и *Co(II)*, происходит электрохимическое соосаждение *Co* и *La*. Сделан вывод, что в присутствии *Co(II)* в ТМФ происходит индуцирование электровосстановления ионов *La(III)*.

Ключевые слова: лантаноид, триметилфосфат, электроосаждение, ионная жидкость, нейтральный лиганд.
Для цитирования: Зайцев О.И., Черепакха А.В., Эренбург М.Р., Филиппов В.Л., Руднев А.В. Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 40-48. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-5

Статья получена: 14.08.2023, опубликована 01.12.2023.

Electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate-based solutions

O.I. Zaytsev¹, A.V. Cherepakha², M.R. Ehrenburg¹, V.L. Filippov¹, A.V. Rudnev¹✉

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
bld. 4, 31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

²Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

e-mail: rudnev@phych.e.ac.ru

Abstract. Understanding the process of lanthanide (co)deposition is an important step towards the possibility of their efficient recycling and the electrochemical formation of lanthanide-based materials. Growing interest in organic ionic systems such as ionic liquids is due to their excellent physicochemical properties, particularly nonvolatility, thermal and electrochemical stability. In addition, organic ionic systems can be used for the extraction of lanthanides. Thus, the combined process of extraction and electrodeposition has good prospects to practical purposes. In this work, we investigated the electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate (TMP)-based solutions. It was shown that during cathodic polarization of a *Pt* electrode in a solution of *Co(II)* in TMP, a granular deposit of *Co* is formed, while no deposition of *La* was observed in a solution of *La(III)* in TMP. Nevertheless, voltammetric, microscopic, and elemental analysis data indicate that electrochemical codeposition of *Co* and *La* occurs in a solution containing both *La(III)* and *Co(II)*. It is concluded that the presence of *Co(II)* in TMP induces the electroreduction of *La(III)* ions.

Keywords: lanthanide, trimethyl phosphate, electrodeposition, ionic liquid, neutral ligand.

For citation: Zaytsev, O. I., Cherepakha, A. V., Ehrenburg, M. R., Filippov, V. L., & Rudnev, A. V. (2023). Electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate-based solutions. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 40-48. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-5

Received: August 14, 2023. Published: December 01, 2023.

Введение

Высокая реакционная способность лантаноидов не позволяет получать металлические покрытия лантаноидов (*Ln*) электроосаждением из водных растворов. Использование органических ионных систем, таких как ионные жидкости (ИЖ), в качестве растворов электролитов является весьма перспективным подходом для электроосаждения электроотрицательных элементов [1]. Перспективность подобных органических ионных систем обусловлена, как правило, набором полезных физико-химических свойств, таких как нелетучесть, термическая и электрохимическая стабильность [2]. Несмотря на растущий интерес к электроосаждению из ИЖ, фундаментальные и прикладные исследования по электрохимическому осаждению лантаноидов и, в особенности, сплавов на основе лантаноидов находятся на начальной стадии.

Преимуществом ИЖ и некоторых других органических ионных систем является также то, что они могут использоваться для экстракции лантаноидов за счет их высокой сольватационной способности [3, 4]. Было отмечено, что экстрагируемость ионов лантаноидов в ИЖ выше, чем в органических растворителях [5]. Поэтому комбинирование процессов экстракции и электроосаждения имеет хорошие практические перспективы. Как и в случае классических ИЖ, активно ведутся работы по изучению экстракции и концентрированию растворов *Ln* с применением в качестве комплексообразующих агентов, подобных нейтральным лигандам [6]. Показано, что ионы *Ln(III)* образуют комплексы с рядом нейтральных электронодонорных соединений, таких как триметилфосфат (ТМФ) или трибутилфосфат (ТБФ) [1]. В частности, соли *Ln(TFSI)₃* (TFSI = бис-(трифторметансульфонил)имид) растворяются в ТМФ, образуя катионный комплекс $[Ln(ТМФ)_3]^{3+}$ [7]. Таким образом, получаемые растворы в ТМФ могут быть использованы в качестве среды для осаждения как лантаноидов, так, вероятно, и других металлов. В лите-

ратуре имеется ряд работ, исследующих электроосаждение некоторых лантаноидов из подобных органических ионных систем и демонстрирующих применимость такого подхода [7-9]. Кроме того, ранее показано, что ионы металлов триады железа (*Fe*, *Co*, *Ni*) могут ускорять электровосстановление (комплексных) ионов *Ln(III)* в ИЖ. При этом происходит соосаждение лантаноида с металлом триады *Fe* при потенциалах значительно положительнее потенциалов осаждения лантаноида в растворе, содержащем ионы только этого лантаноида [10-12].

В данной работе методами вольтамперометрии, атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) было исследовано: (1) поведение ионов кобальта и лантана, *Co(II)* и *La(III)* в соответствующих однокомпонентных растворах в ТМФ, (2) возможность электроосаждения этих металлов, а также (3) возможность соосаждения *La-Co* из двухкомпонентного раствора в ТМФ.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали соли *CoCl₂* (99,7%, Alfa Aesar), *La(TFSI)₃* (99,5%, Solvionic) и ТМФ (98+%, Alfa Aesar). Содержание воды в ТМФ было измерено методом титрования по Карлу Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Швейцария) и составило 577 ppm *H₂O* (~0,039 М). Взвешивание, приготовление растворов и заполнение электрохимической ячейки проводили в перчаточном боксе в атмосфере *Ar* (99,9995%) для минимизации контакта с воздухом. Герметичная электрохимическая ячейка и её части были предварительно прогреты в 25% *HNO₃* (осч) и затем в воде Milli-Q (>18 МОм·см). Процедура прогрева и промывки в воде повторяли 3 раза. Далее ячейку высушивали при температуре 105 °С. Перед электрохимическими измерениями раствор в ячейке продували *Ar* (99,998%) в течение 40 минут для удаления кислорода из системы. В ходе измерений *Ar* продували над раствором. Электрохимические измерения были

выполнены с помощью потенциостата Elins P-45X.

В качестве рабочих электродов использовались *Pt* моно- и поликристаллические электроды. Монокристаллические электроды *Pt(111)* (площадь рабочей поверхности составляла 0,035...0,047 см²) были изготовлены по методу Клавилье [13]. Перед измерениями электрод *Pt(111)* отжигался в бутановом пламени и охлаждался в атмосфере *Ar*. Поликристаллические *Pt* электроды (фольга) полировали суспензией частиц Al_2O_3 (Buehler, MicroPolish Powder) размером 1 и 0,05 мкм, после чего промывали водой Milli-Q. Вспомогательным электродом служила *Pt* фольга, а в качестве электрода сравнения использовали электрод *Ag/AgCl* (*Edaq*). В статье все потенциалы даны относительно формального потенциала редокс-процесса ферроцен/ферроцений $E_{1/2}(Fc/Fc^+ = 0,460$ В относительно *Ag/AgCl*), измеренного в растворе 0,1 М $CoCl_2$ + 0,2 М $La(TFSI)_3$ в ТМФ. Омическое сопротивление определяли методом положительной обратной связи. В ходе измерений применяли автоматическую компенсацию омического сопротивления в случае, если его значение превышало 100 Ом. Электрохимические эксперименты проведены при комнатной температуре (22 ± 1 °С).

Перед исследованием осадков, полученных потенциостатически, электроды после катодной поляризации промывали

ацетоном и этиловым спиртом (Merck). Исследование морфологии выполняли методами АСМ на приборе Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Поверхность каждого образца была просканирована по меньшей мере в трех разных местах. Анализ изображений АСМ был выполнен при помощи программного обеспечения WSxM [14]. В отдельных случаях морфологию осадка исследовали методом СЭМ (JSMU3, Япония). Элементный состав осадка определяли с помощью ЭДПС (анализатор WINEDS, Германия).

Результаты и их обсуждение

В первую очередь, было исследовано электроосаждение *Co* из растворов на основе ТМФ. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) в растворах 0,1 и 0,3 М $CoCl_2$ (рис. 1а) при $E < -1,10$ В наблюдается катодная волна, а на анодной развертке при $E \geq -0,72$ В – анодный пик, которые мы приписываем, соответственно, осаждению и растворению *Co*. С увеличением концентрации соли *Co(II)* токи осаждения и растворения осадка возрастают. Отметим также, что в растворе с 0,1 М *Co(II)* омическое сопротивление было достаточно высоким (~3 кОм; хотя омическое сопротивление измерялось для одного и того же рабочего электрода, приведенные величины следует рассматривать как приблизительные). Увеличение концентрации соли *Co(II)* до 0,3 М снижало оми-

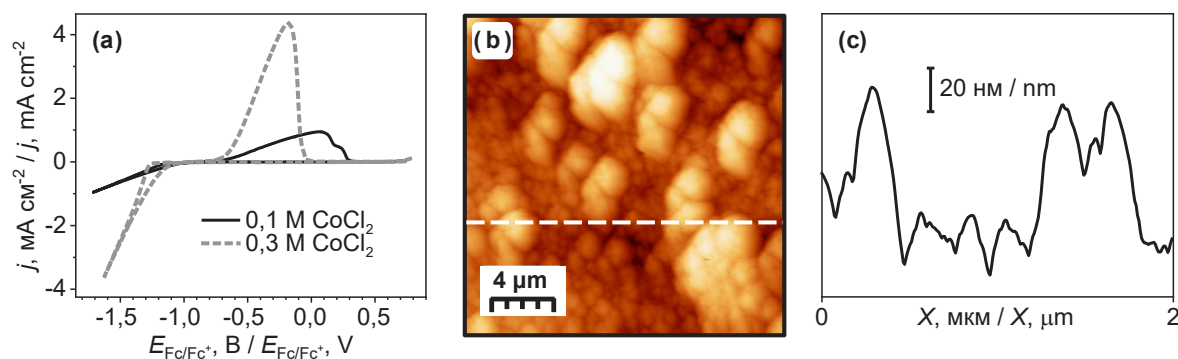


Рис. 1. (а) ЦВА *Pt(111)* в растворах *Co(II)* в ТМФ. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. (б) АСМ-изображение и (с) профиль поперечного сечения (получен вдоль белой пунктирной линии) электрода *Pt(111)* после поляризации при -1,495 В в растворе 0,1 М *Co(II)* в ТМФ в течение 600 с

Fig. 1. (a) CVs of *Pt(111)* in solutions of *Co(II)* in TMP. The potential sweep rate is 10 mV/s. (b) AFM image and (c) cross-section profile (obtained along the white dashed line) of a *Pt(111)* electrode after polarization at -1,495 V in the 0,1 М *Co(II)* solution in TMP for 600 s

ческое сопротивление до ~2 кОм. Согласно работе [15], при растворении $CoCl_2$ в ТБФ образуется комплекс $Co[Cl_2(TB\Phi)_2]$. По аналогии мы можем предположить, что в ТМФ также образуется нейтральный комплекс $Co[Cl_2(TM\Phi)_2]$. Фактически, появление ионной проводимости ТМФ в присутствии соли $Co(II)$ указывает на образование комплексных ионов вида $[CoCl(TM\Phi)_m]^+$ и/или $[Co(TM\Phi)_m]^{2+}$ и освободившихся анионов Cl^- . При потенциостатической поляризации при потенциалах катодной волны наблюдалось формирование осадков. На рис. 1b показано АСМ-изображение осадка на $Pt(111)$ после поляризации в растворе 0,1 М $Co(II)$ при -1,495 В. Осадки Co были сплошными и имели зернистую структуру с перепадом высот около 100 нм на площади изображения 2x2 мкм², как следует из профиля поперечного сечения (рис. 1с).

Для растворения $La(TFSI)_3$ в ТМФ требуется более длительное время, чем для растворения $CoCl_2$, а также нагрев до 50...60 °С. В то же время, измеренное омическое сопротивление в растворах с $La(TFSI)_3$ было, как минимум, на порядок ниже, чем в растворах с $CoCl_2$, и составляло примерно 80...180 Ом в зависимости от концентрации $La(III)$ и расстояния между рабочим электродом и электродом сравнения. Эти данные указывают на то, что растворение соли $La(III)$ сопровождается образованием ионов. Это согласуется с литературными данными [7, 8], согласно

которым растворение $La(TFSI)_3$ может происходить по реакции:



На первом цикле ЦВА $Pt(111)$ в растворе 0,2 М $La(III)$ в ТМФ (рис. 2а) наблюдается катодная волна при $E \leq -0,60$ В. Анодного пика, соответствующего обратному анодному процессу, на ЦВА не наблюдалось. Увеличение концентрации $La(III)$ до 0,3 М не приводило к увеличению токов катодной волны. На втором цикле ЦВА катодная волна практически исчезает. Эти наблюдения указывают на формирование на поверхности электрода пленки, блокирующей катодный процесс.

Электрод $Pt(111)$ поляризовали при постоянных потенциалах в области катодной волны (-0,99, -1,91 и -2,79 В) и далее поверхность анализировали с помощью АСМ. Данные АСМ для всех трех образцов были схожи. На рис. 2b показано АСМ-изображение поверхности $Pt(111)$ после поляризации при -2,79 В. Помимо зернистой текстуры с перепадом высот несколько нм (рис. 2с) видны макродефекты (пакеты ступеней), характерные для поверхности $Pt(111)$. Данные подтверждают формирование тонкой пленки, толщина которой не превышает нескольких нм. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что в растворах $La(TFSI)_3$ в ТМФ не наблюда-

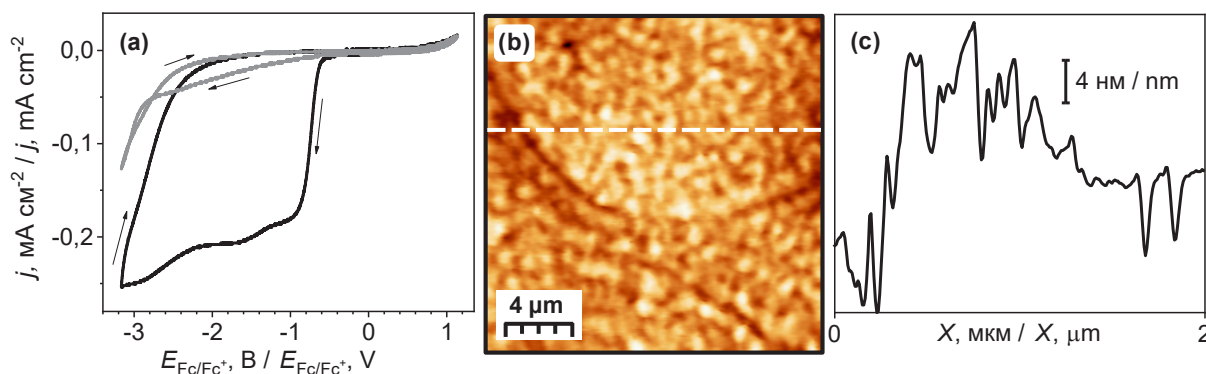


Рис. 2. (а) ЦВА $Pt(111)$ в растворе 0,2 М $La(III)$ в ТМФ. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. (b) АСМ-изображение и (с) профиль поперечного сечения (получен вдоль белой пунктирной линии) электрода $Pt(111)$ после поляризации при -2,790 В в том же растворе в течение 600 с

Fig. 2. (a) CVs of $Pt(111)$ in the solution of 0,2 М $La(III)$ in TMP. The potential sweep rate is 10 mV/s. (b) AFM image and (c) cross-section profile (obtained along the white dashed line) of a $Pt(111)$ electrode after polarization at -2,790 V in the same solution for 600 s

ется формирования массивного осадка при катодной поляризации (по крайней мере, при комнатной температуре). Предположительно, при потенциалах катодной волны происходит электровосстановление $La(III)$ с образованием тонкой пленки осадка. Однако в присутствии даже незначительного количества воды ($\sim 0,039 M$) происходит окисление осажденного La с образованием оксида/гидроксида и/или формирование соляной пассивной пленки, что препятствует дальнейшему росту осадка. Также возможно, что на поверхности Pt при катодной поляризации происходит восстановление растворителя ТМФ.

На рис. 3 показано сравнение ЦВА $Pt(111)$ в растворе, содержащем соли обоих металлов ($0,1 M CoCl_2 + 0,2 M La(TFSI)_3$), с ЦВА в растворах отдельных компонентов – $0,1 M Co(II)$ и $0,2 M La(III)$. На ЦВА в двухкомпонентном растворе катодные токи в области осаждения существенно выше, чем на ЦВА в однокомпонентных растворах. Кроме того, можно выделить две частично перекрывающиеся катодные волны с минимумами при $-1,92$ и $-2,69$ В. На анодной развертке наблюдается анодный пик, положение которого совпадает с положением анодного пика растворения осадка Co , образованного в однокомпонентном растворе с $0,1 M Co(II)$.

Поляризация электрода $Pt(111)$ при потенциалах в области катодных волн (при $-1,740$ и $-2,140$ В) приводит к формированию сплошного зернистого осадка с трещинами, как видно из АСМ-изображений на рис. 4. О приблизительной толщине осадков можно судить по разнице высоты слоя осадка и подложки (в трещине) на профиле поперечного сечения (рис. 4с, f). При $-1,740$ и $-2,140$ В толщины составляли, соответственно, ~ 220 и ~ 320 нм. При поляризации электрода при более отрицательном потенциале, $-2,540$ В, мы наблюдали отслаивание осадка как в ходе осаждения, так и при последующей промывке.

Осадки в двухкомпонентном растворе также были получены на Pt фольге для последующего анализа с помощью СЭМ и ЭДРС. Потенциалы осаждения были выбраны те же, что и на $Pt(111)$, то есть $-1,740$ и $-2,140$ В, а время осаждения увеличено до 1200 с для получения осадков большей

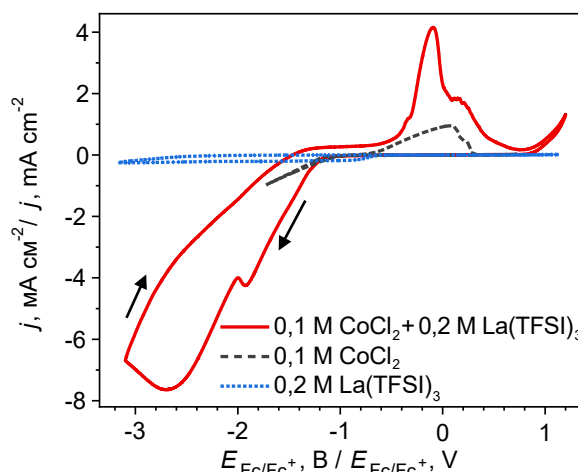


Рис. 3. ЦВА $Pt(111)$ в растворах $Co(II)$, $La(III)$ и $La(III)+Co(II)$ в ТМФ. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с

Fig. 3. CVs of $Pt(111)$ in the solutions of $Co(II)$, $La(III)$, and $La(III)+Co(II)$ in TMP. The potential sweep rate is 10 mV/s

толщины (рис. 5). СЭМ-изображения в значительной степени схожи с результатами АСМ: осадки сплошные с трещинами, а также при более отрицательном потенциале более четко выражена зернистость осадка. ЭДР-спектры демонстрируют наличие в осадке как Co , так и La (рис. 5е). Однако, помимо них, также имеются включения углерода, кислорода, фосфора и немного серы. При этом если при $-1,740$ В количество соосажденного La очень низкое (атомарное соотношение $Co-La$ $68,1:1$), то при более отрицательном потенциале это количество существенно возрастает и соотношение $Co:La$ составляет уже $12,8:1$.

Отметим также, что на ЦВА в двухкомпонентном растворе (рис. 3) заряд, соответствующий анодному пику, существенно меньше катодного заряда. Учитывая тот факт, что количество La в осадке невелико, токи во второй катодной волне (с пиком при $-2,69$ В) соответствуют не только электровосстановлению $La(III)$, но, по-видимому, и другому (другим) катодным процессам, таким как, например, электровосстановление растворителя ТМФ и/или других компонентов раствора (остаточная H_2O , анионы $[TFSI]$). Это предположение подтверждается данными ЭДРС, показывающими включение элементов C , O , P и S (рис. 5е).

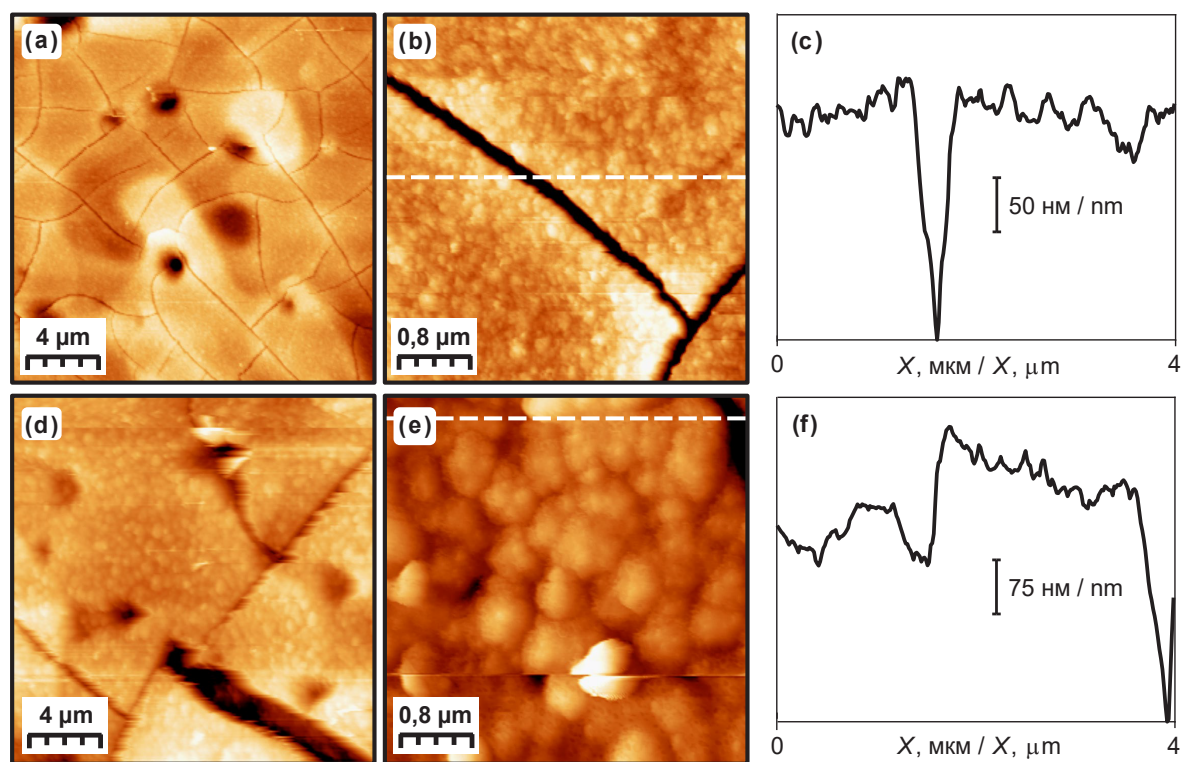


Рис. 4. АСМ-изображения и профили поперечного сечения (получены вдоль белой пунктирной линии) электрода $Pt(111)$ после поляризации в растворе $0,2\text{ M } La(III) + 0,1\text{ M } Co(II)$ в ТМФ в течение 600 с при (а-с) $-1,740\text{ В}$ и (d-f) $-2,140\text{ В}$

Fig. 4. AFM images and cross-section profiles (obtained along the white dashed lines) of a $Pt(111)$ electrode after polarization in the solution of $0,2\text{ M } La(III) + 0,1\text{ M } Co(II)$ in TMP for 600 s at (a-c) $-1,740\text{ V}$ and (d-f) $-2,140\text{ V}$

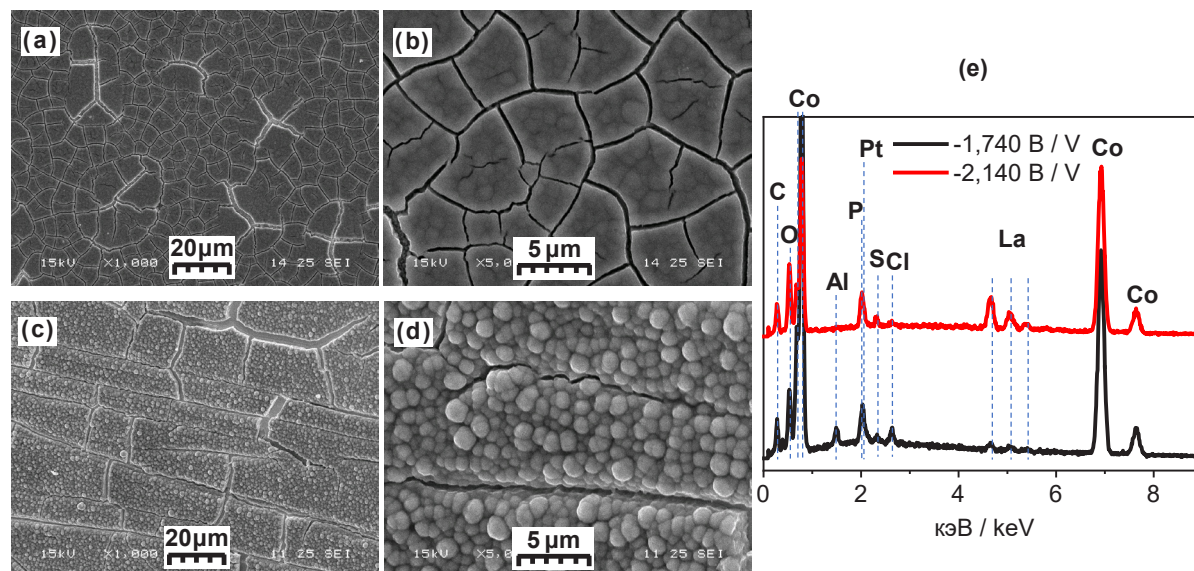


Рис. 5. (а-d) СЭМ-изображения осадков на Pt фольге, полученных в растворе $0,2\text{ M } La(III) + 0,1\text{ M } Co(II)$ в ТМФ в течение 1200 с при потенциалах (а, б) $-1,740$ и (с, д) $-2,140\text{ В}$. (е) ЭДР-спектры осадков

Fig. 5. (a-d) SEM-images of deposits obtained on Pt foil in $0,2\text{ M } La(III) + 0,1\text{ M } Co(II)$ solution in TMP for 1200 s at potentials (a, b) $-1,740$ and (c, d) $-2,140\text{ V}$. (e) EDX-spectra of the deposits

Выводы

В работе установлено, что осаждение *Co* может быть проведено из раствора $CoCl_2$ в ТМФ с формированием сплошного зернистого осадка. Раствор $CoCl_2$ в ТМФ обладает ионной проводимостью, хотя и относительно низкой, предположительно вследствие образования при растворении соли как нейтральных комплексов $Co[Cl_2(ТМФ)_2]$, так и комплексных ионов $Co(II)$. Обнаружено, что ионная проводимость растворов $La(TFSI)_3$ в ТМФ выше, чем проводимость растворов с $CoCl_2$, за счет формирования комплексных катионов $[La(ТМФ)_3]^+$ и анионов $[TFSI]^-$, что согласуется с литературными данными. Однако не обнаружено интенсивного формирования осадка *La* при осаждении из растворов $La(TFSI)_3$ в ТМФ при комнатной температуре. По-видимому, происходит только формирование тонкой пленки, блокирующей дальнейший процесс электровосстановления ионов $La(III)$. Однако в растворе, содержащем как $La(III)$, так и $Co(II)$, наблюдалось электрохимическое соосаждение *Co* и *La*. Наличие в осадке как *Co*, так и *La* подтверждено данными элементного анализа. На основе полученных данных можно заключить, что в присутствии $Co(II)$ в ТМФ происходит индуцирование электровосстановления ионов $La(III)$.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00819, <https://rscf.ru/project/22-23-00819/>. Мы также благодарим А.В. Шапагина за измерения СЭМ/ЭДРС и Ю.О. Кудряшову за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера.

Литература

1. Rudnev A. V. Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents // Russian Chemical Reviews. – 2020. – V. 89, № 12. – P. 1463-1482.
2. Sebastián P., Climent V., Feliu J. M., Gómez E. Ionic Liquids in the Field of Metal Electrodeposition // Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry / Wandelt K. Elsevier, 2018. – P. 690-700.
3. El-Nadi Y. A. Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28, № 2. – P. 215-220.
4. Lee M.-S., Lee J.-Y., Kim J.-S., Lee G.-S. Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 46, № 1. – P. 72-78.
5. Yoon S. J., Lee J. G., Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F., Nakazato T., Tao H. Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2010. – V. 16, № 3. – P. 350-354.
6. Rout A., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Extraction and third phase formation behavior of Eu(III) IN CMPO–TBP extractants present in room temperature ionic liquid // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 76, № 3. – P. 238-243.
7. Bagri P., Luo H., Popovs I., Thapaliya B. P., Dehaudt J., Dai S. Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements // Electrochemistry Communications. – 2018. – V. 96. – P. 88-92.
8. Matsumiya M., Kikuchi Y., Yamada T., Kawakami S. Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 130. – P. 91-101.
9. Krishna G. M., Rout A., Venkatesan K. A. Voltammetric investigation of some lanthanides in neutral ligand-ionic liquid // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 856. – P. 113671.
10. Xu X., Sturm S., Zavasnik J., Rozman K. Z. Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte // ChemElectroChem. – 2019. – V. 6, № 11. – P. 2860-2869.
11. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Arkhipushkin I. A., Rudnev A. V. Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd-Fe from an ionic liquid with controlled amount of water // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 398. – P. 139342.
12. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Rudnev A. V. Electrochemical Codeposition of Sm and Co in a Dicyanamide Ionic Liquid //

Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58, № 12. – P. 1083-1093.

13. Clavilier J. Flame-annealing and cleaning technique in: A. Wieckowski (Ed.) *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications* // New York: CRC Press. – 1999. – P. 231-248.

14. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J. M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A. M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Review of Scientific Instruments*. – 2007. – V. 78, № 1. – P. 013705-8.

15. Kantacha A. N., Wonganawa S. Reaction of Co(II) and tri n-butyl phosphate // *Inorganica Chimica Acta*. – 1987. – V. 134, № 1. – P. 135-137.

References

1. Rudnev, A. V. (2020). Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents. *Russian Chemical Reviews*, 89(12), 1463-1482.

2. Sebastián, P., Climent, V., Feliu, J. M., Gómez, E. (2018). Ionic Liquids in the Field of Metal Electrodeposition. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier, 690-700.

3. El-Nadi, Y. A. (2010). Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium. *Journal of Rare Earths*, 28(2), 215-220.

4. Lee, M.-S., Lee, J.-Y., Kim, J.-S., Lee, G.-S. (2005). Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A. *Separation and Purification Technology*, 46(1), 72-78.

5. Yoon, S. J., Lee, J. G., Tajima, H., Yamasaki, A., Kiyono, F., Nakazato, T., Tao, H. (2010) Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid with room-temperature ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 350-354.

6. Rout, A., Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G., Vasudeva Rao, P. R. (2011). Extraction and third phase formation behavior of Eu(III) IN CMPO–TBP extractants present in room

temperature ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 76(3), 238-243.

7. Bagri, P., Luo, H., Popovs, I., Thapaliya, B. P., Dehaudt, J., Dai, S. (2018). Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements. *Electrochemistry Communications*, 96, 88-92.

8. Matsumiya, M., Kikuchi, Y., Yamada, T., Kawakami, S. (2014). Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 130, 91-101.

9. Krishna, G. M., Rout, A., Venkatesan, K. A. (2020). Voltammetric investigation of some lanthanides in neutral ligand-ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856, 113671.

10. Xu, X., Sturm, S., Zavasnik, J., Rozman, K. Z. (2019). Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte. *ChemElectroChem*, 6(11), 2860-2869.

11. Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Arkhipushkin, I. A., Rudnev, A. V. (2021). Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd-Fe from an ionic liquid with controlled amount of water. *Electrochimica Acta*, 398, 139342.

12. Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Rudnev, A. V. (2022). Electrochemical Codeposition of Sm and Co in a Dicyanamide Ionic Liquid. *Russian Journal of Electrochemistry*, 58(12), 1083-1093.

13. Clavilier, J. (1999). Flame-annealing and cleaning technique. *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications*. CRC Press. 231-248.

14. Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J. M., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., Baro, A. M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 013705-013708.

15. Kantacha, A. N., Wonganawa, S. (1987). Reaction of Co(II) and tri n-butyl phosphate. *Inorganica Chimica Acta*, 134(1), 135-137.

Информация об авторах

Зайцев Олег Ильич, старший лаборант, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Российская Федерация

Черепаша Анна Владимировна, студент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

Эренбург Мария Рудольфовна, к.х.н., в.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

Филиппов Вадим Леонидович, аспирант, м.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

Руднев Александр Викторович, к.х.н., в.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

Information about authors

Oleg I. Zaytsev, senior laboratory assistant, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

Anna V. Cherepakha, student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Maria R. Ehrenburg, PhD in Chemistry, leading researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

Vadim L. Filippov, postgraduate student, junior researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

Alexander V. Rudnev, PhD in Chemistry, leading researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова,
Н.В. Шель, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)

Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.



**СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАН-
НЫХ В 2023 ГОДУ**

**LIST OF ARTICLES,
PUBLISHED IN 2023**

Т. 28, № 1

1. В.В. Терехов, В.В. Першуков

**Опыт ручного монтажа магнетитовых анодов в системах противо-
коррозионной защиты**

2. В.М. Аббасов, Ф.А. Насиров, Е.Дж. Агазаде, Х.А. Аббасова,
В.И. Бахшиева, Д.Б. Агамалиева, С.Р. Рафиева

**Антикоррозионные свойства аминированного эпоксидного жидкого
полибутадиена в составе консервационных жидкостей**

3. Т.А. Алиев, К.З. Гусейнов, И.С. Мехтиев

**Влияние некоторых солей алкилфенолсульфокислоты (АФСК) на кор-
розию стали марки Ст10 в двухфазной системе 0,1 Н водный раствор
HCl – керосин в составе консервационных жидкостей**

4. А.Т. Тайекенова, А.К. Акурпекова, А.Т. Тастемирова, А.Н. Нефедов,
О. Далелханулы

Очистка трубок теплообменника от солевых отложений

5. Д.В. Белов, С.Н. Беляев

**Об определяющей роли биопленок микроорганизмов в инициирова-
нии и развитии микробиологической коррозии металлов (часть 2)**

Т. 28, № 2

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

Противокоррозионная защита стали Дротаверином в 0,5 М растворе H₂SO₄

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

**Повышение коррозионной стойкости низколегированных конструк-
ционных сталей импульсно-плазменной обработкой**

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

**Моноамиды малоновой кислоты как эффективные бактерицид-инги-
биторы**

4. М.Л. Костерина

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

5. А.В. Рябова

**Стеклоэмалевые покрытия для защиты от коррозии оборудования и
трубопроводов в нефтяных и жидкостных средах с высоким содер-
жанием H₂S и CO₂**



Т. 28, № 2 (продолжение)

6. Д.Э. Дрындрожик, С.И. Бойко

Инновационные подходы защиты трубопроводов от коррозии внутренней стенки способом знакопеременной поляризации

Т. 28, № 3

1. А.А. Абрашов, Е.А. Желудкова, А.А. Петрушина, Н.С. Григорян, А.В. Сундукова, Т.А. Ваграмян, О.Ю. Графов

Защитные конверсионные нанопокрyтия на горячеоцинкованной стали

2. Н.К. Дадашова, В.М. Аббасов, Э.А. Мамедов, Д.Б. Агамалиева, А.Г. Талыбов

Исследование бактерицидных свойств амидов на основе природной нефтяной кислоты и аминов

3. А.С. Калиниченко, И.Д. Тычинская, В.Л. Басинюк

Технологический цикл механической обработки подложек чипов кремний на сапфире

4. В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков

Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений

5. В.Л. Филиппов, А.В. Руднев

Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне

Т. 28, № 4

1. Р.К. Вагапов, К.И. Ибатуллин

О коррозионной агрессивности эксплуатационных условий на инфраструктурных объектах подземных хранилищ газа

2. А.Г. Ракоч, Чан Ван Туан, Е.П. Монахова

Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными плазмено-электролитическими покрытиями

3. И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Н.И. Ганиева, Х.М. Ходжаназаров, Ё.Дж. Холов, И.Т. Амонзода

Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кадмием в растворе NaCl

4. В.И. Хижняков, А.В. Негодин, В.С. Калиниченко

Распределение тока катодной защиты и остаточной коррозии в дефектах изоляции магистральных нефтегазопроводов большого диаметра

5. О.И. Зайцев, А.В. Черепаха, М.Р. Эренбург, В.Л. Филиппов, А.В. Руднев

Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата



СЕРТИФИКАЦИЯ

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

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты соответствия	
ООО «Альбион», г. Москва	Полимерный композитный рукав для санации теплофикационных трубопроводов
ООО «ТеплоДар», г. Раменское	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной обо- лочкой
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгатор прямых эмульсий «GERTEKS EMUL-D»
ООО «СахаЭнергомашстрой», г. Якутск	Скорлупы из пенополиуретана для теплоизоляции стальных труб
ООО «СахаЭнергомашстрой», г. Якутск	Трубы стальные, ПЭ SDR и фасонные изделия с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защит- ной оболочкой
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сшиватель замедленный водный «NG WXL»
ООО «НефтеГазХим», г. Москва	Растворитель АСПО «Енисей 1001»
ООО «ПК «Теплопайп», г. Казань	Компенсаторы сильфонные металлические для тепловых сетей и горячего водоснабжения, водо- проводов и паропроводов
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Гидрофобизатор для буровых эмульсий «GERTEKS-G»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Гидрофобизатор для буровых эмульсий «GERTEKS-GF»
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Быстрорастворимый загуститель жидкости ГРП на основе полиакриламида SPS-G
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Инкапсулированный деструктор WBCap-HT
ООО «АЛЬТАИР», г. Томск	Модифицированный полимерный загуститель «ALPAM» (марок ALPAM-LS, ALPAM-HS, ALPAM- WSO)
ООО «Технологии Нефтехимии», г. Москва	Масла технологические REOCHEM



СЕРТИФИКАЦИЯ

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти	
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгатор прямых эмульсий «GERTEKS EMUL-D»
ООО «Метахим», г. Москва	Полиоксихлорид алюминия марки MetaPAC®30: марка MetaPAC®30W, марка MetaPAC®30Y
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сшиватель замедленный водный «NG WXL»
ООО «НефтеГазХим», г. Москва	Растворитель АСПО «Енисей 1001»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Гидрофобизатор для буровых эмульсий «GERTEKS-G»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Гидрофобизатор для буровых эмульсий «GERTEKS- GF»
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Быстрорастворимый загуститель жидкости ГРП на основе полиакриламида SPS-G
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Инкапсулированный деструктор WBCap-HT
ООО «АЛЬТАИР», г. Томск	Модифицированный полимерный загуститель «ALPAM» (марок ALPAM-LS, ALPAM-HS, ALPAM- WSO)
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Диспергатор/пластификатор тампонажных раство- ров NG CD-301

Подписано в печать 01.12.2023. Формат 60х90 1/8. Печать офсетная. Бумага мелованная. Печ. л. 9.
Заказ 1130/3. Отпечатано в ООО «Типография КоПринт»
127411, г. Москва, шоссе Дмитровское, д. 157, стр. 9, офис 91114.
Тел: +7 (499) 995-19-55. e-mail: koprntmsc@gmail.com

ИЛ «Центр физхимэкспертизы»

Испытательная лаборатория «ЦЕНТР СУДЕБНЫХ И НЕСУДЕБНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ И ИССЛЕДОВАНИЙ» (ИЛ «Центр физхимэкспертизы», Аттестат аккредитации ТЭК RU. 03 ЮЛ 22-Кор-019), созданная совместно Центральным научно-исследовательским институтом коррозии и сертификации и Институтом физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, проводит **все виды физико-химических анализов, экспертиз, обследований материалов и оборудования, в том числе для арбитражных процессов**. По результатам работы оформляются официальные протоколы и заключения.

ИЛ «Центр физхимэкспертизы» проводит также **анализы химических продуктов, нефти и нефтепродуктов на содержание легких хлорорганических соединений (ЛХОС) и четвертичных аммонийных соединений (ЧАС)**.

+7 985 776 10 21

+7 916 233 96 59

e-mail: cartec-com@mail.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

ЗАО «ЭХЗ»

Тел./факс (4872) 26-77-76, 70-01-33

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