

ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 29 № 2
2024**

THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.29. Iss.2



Автономная некоммерческая организация
**“Центральный научно-исследовательский институт
коррозии и сертификации”**

- ✓ **Испытания и сертификация продукции и материалов для топливно-энергетической, газовой, строительной, химической и других отраслей промышленности:**
 - санитарные разрешения;
 - сертификаты соответствия;
 - пожарные сертификаты;
 - паспорта экологической безопасности;
 - разработка и утверждение Планов ликвидации аварийных ситуаций;
 - разработка и регистрация ТУ;
 - проведение сертификационных испытаний
 - проведение испытаний, обследований, экспертиз с выдачей заключения.
- ✓ **Проведение исследовательских работ в области коррозии, электрохимии и материаловедения:**
 - автоклавные коррозионные и коррозионно-механические испытания и исследования материалов в водных и газовых средах (CO_2 , Ar, N_2 , H_2S) при температурах до 320 °С и давлениях до 160 атм любой продолжительности;
 - количественное экспресс-определение коррозионных показателей металлов, сплавов, покрытий, конструкционных материалов в водных, технологических средах, грунтах и атмосфере, в лабораторных, производственных и натуральных условиях с использованием портативных высокочувствительных приборов и оригинальных методик;
 - определение коррозионности водно-органических охлаждающих жидкостей;
 - коррозионный мониторинг систем кондиционирования воздуха, тепло-водоснабжения в лабораторных и эксплуатационных условиях;
 - определение эффективности средств противокоррозионной защиты конструкционных материалов.
- ✓ **Услуги в области охраны интеллектуальной собственности и авторского права:**
 - регистрация товарных знаков;
 - регистрация промышленных образцов;
 - регистрация изобретений;
 - авторское право.
- ✓ **Разработка, выбор оптимальных технологий, поставка материалов для противокоррозионной защиты продукции машиностроения и производственных объектов:**
 - ингибиторов коррозии: летучих, для водных сред, кислотного травления, моющих, дезинфицирующих, пассивирующих составов, изолирующих покрытий, автоконсервантов, преобразователей ржавчины;
 - систем защитных лакокрасочных покрытий для металлоконструкций, находящихся в любом состоянии, при необходимости исключая абразивоструйную обработку путем использования ингибирующих грунтовок;
 - коррозионное обследование, производство противокоррозионных работ на промышленных объектах;
 - технологический аудит.

АНО «ЦНИИКС»
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29 стр. 2
Тел.: 8-985-776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
www.cartec-com.ru

КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ



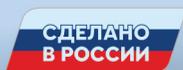
ХИМСЕРВИС

— 1994 —

Компания «Химсервис» уже 30 лет разрабатывает и производит оборудование для катодной защиты от коррозии подземных трубопроводов и резервуаров, а также морских сооружений.

Продукция компании «Химсервис» выпускается под торговой маркой **МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**.

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



30 лет

ЛУЧШЕЕ



ИР-2М
РЕГИСТРАТОР

НАДЕЖНОЕ



АНОДЫ
МАГНЕТИТОВЫЕ

Магнетитовые аноды «Менделеевец» включены в реестр инновационной продукции ПАО «Газпром»

НОВОЕ



ЛАЗЕРНАЯ
ОЧИСТКА
ПОВЕРХНОСТЕЙ

**КОМПАНИЯ «ХИМСЕРВИС» ГАРАНТИРУЕТ
СВОЕВРЕМЕННУЮ ПОСТАВКУ КАЧЕСТВЕННОГО
И СОВРЕМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

www.химсервис.com

8 (800) 201-44-77

op@ch-s.ru



Уважаемые коллеги,

Как вы уже заметили, несколько изменилось оформление журнала – и порядок представления, и подготовки статей к публикации. Теперь все процессы проходят на платформе журнала *corrosion-protection.ru*. Её использование в значительной степени упорядочило работу с поступающими статьями. Вместе с тем, конечно, мы оставим возможность присылать статьи в редакцию и в прежнем «дореформенном» порядке.

Сотрудники редакции хотели бы ещё раз обратить внимание авторов на некоторые, наиболее часто встречающиеся проблемы при оформлении статей.

- По рисункам.

- Иллюстрации размещаются либо во всю ширину текстового поля 160 мм, либо в одной колонке, ширина которой 80 мм. Иллюстрации предоставляются отдельными файлами с разрешением не менее 300 dpi. Графики, для создания которых используется программа Excel, предоставляются в форматах XLSX или XLS.

- По тексту статей.

- Список литературы и источников в конце статьи оформляется в соответствии с ГОСТом на русском языке, а также дублируется на английском языке в стиле APA. Для облегчения оформления списка в стиле APA можно воспользоваться любым online сервисом или встроенной функцией какого-либо Reference Manager (например, <http://www.citationmachine.net/apa/cite-a-journal/manual>). Название российских издательств и издательств стран СНГ транслитерируются.

- Резюме на русском и английском языках должно иметь объем 150-250 слов (для каждого языка).

Напоминаем, что полностью правила журнала можно посмотреть на нашем сайте.

С уважением, главный редактор А.П. Акользин.



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.



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**PRAKTIKA
PROTIVOKORROZIONNOJ
ZASITY**

Том 29 № 2 2024 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

Журнал публикует материалы по
проблемам коррозионной защиты
оборудования энергетики,
промышленности, нефтегазодобычи;
экологии; энергосбережения;
прикладной электрохимии

После перехода в открытый доступ
материалы журнала распространяются
под лицензией CC BY (с июня 2025 г.)

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Редакция
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Учредителя и Редакции:
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский
проспект, дом 29, стр. 2
Почтовый адрес:
РФ, 119071, г. Москва, а/я 64
Тел. +7 (985) 776-10-21
E-mail: corrosion-protection@cartec-com.ru,
cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты», 2024

Отпечатано в ООО «Типография КоПринт», РФ,
127411, г. Москва, шоссе Дмитровское, д.157, стр. 9
Тираж 1000 экз
Свободная цена

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, Институт физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская
Федерация

Абрашов Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент, Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

Алиев Тофиг Аббасали оглы, доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент Национальной Академии
Наук Азербайджана, директор, Институт природных ресурсов
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
г. Нахчыван, Азербайджанская Республика

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

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

Бугай Дмитрий Ефимович, доктор технических наук,
профессор, Уфимский государственный нефтяной
технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

Вагапов Руслан Кизитович, доктор технических наук,
начальник лаборатории, Корпоративный научно-технический
центр коррозионного мониторинга и защиты от коррозии
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, Российская Федерация

Гройсман Алик, кандидат химических наук, преподаватель-
консультант, Технион (Израильский технологический
институт), г. Хайфа, Израиль

Есенов Ермухамед Кудабиевич, доктор технических наук,
профессор, академик Казахской Национальной академии
естественных наук, Южно-Казахстанский университет имени
М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

Калужина Светлана Анатольевна, доктор химических наук,
профессор, Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Российская Федерация

Минеева Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор, Государственный университет по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

Тимонин Виктор Алексеевич, доктор химических наук,
профессор, Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

Фам Зуи Нам, кандидат химических наук, заместитель
Генерального директора по науке, Российско-Вьетнамский
Тропический научно-исследовательский и технологический
центр (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Заведующая редакцией

Акользина Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

Выпускающий редактор

Наркевич Екатерина Николаевна

Технический редактор

Глухов Вячеслав Геннадьевич



THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION

Volume 29 Issue 2 2024

ISSN 1998-5738 (Print)

ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year

Published 1996 – present

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

The journal publishes materials on the problems of corrosion protection of equipment of industry, energy, oil and gas production; ecology; energy saving; applied electrochemistry

After transition to open access, the journal materials are distributed under a CC BY license (since June 2025)

Founder

CARTEC, LLC

Editorial Board

CARTEC, LLC

Registered by Press Committee of the Russian Federation

License No. 015777
issued 26.02.1997

Address of the Founder and Editorial Board:
bld. 2, 29, Leninskii av.,
Moscow, 119071, Russian Federation
Postal address:
PO Box 64, Moscow, 119071, Russian Federation
Tel.: +7(985) 776-10-21
E-mail: corrosion-protection@cartec-com.ru,
cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion Protection”, journal, 2024

Printed by CoPrint Printing House LLC, bld. 9, 157,
Dmitrovskoe highway, Moscow, 127411, Russian Federation
Circulation 1000 copies
Free price

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

Tofiq A. Aliyev, Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding

Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Director of the Institute of Natural Resources of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Nakhchivan, Republic of Azerbaijan

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 of

laboratory of the Corporate Scientific and Technical Center for Corrosion Monitoring and corrosion protection OOO Gazprom VNIIGAZ, Moscow, Russian Federation

Alec Groysman, Ph.D. in Chemistry, lecturer-consultant, Technion

(Israel Institute of Technology), Haifa, Israel

Ernuhamed K. Yesenov, Doctor of Technical Sciences, Professor,

Academician of the Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent, Republic of Kazakhstan

Svetlana A. Kaluzhina, Doctor of Chemistry, Professor, Voronezh

State University, Voronezh, Russian Federation

Nadezhda Ya. Mineeva, Doctor of Geography, Professor, State

University of Land Use Planning, 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

Managing Editor

Alla V. Akol'zina, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC, LLC,
Moscow, Russian Federation

Copy Editor

Ekaterina N. Narkevich

Setting and Design

Vyacheslav G. Glukhov



В номере:

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин

Перспективные направления исследований внутренней коррозии газопроводов в углекислотных средах..... 6

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ

А.Н. Маркин

Оценка локальной коррозии по данным, получаемым с датчиков электрического сопротивления (часть 2)..... 21

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Н.Г. Ануфриев, Ю.А. Кузенков

Электрохимические особенности коррозии сталей в морской воде тропиков 27

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

И.Н. Ганиев, Д.Ч. Курбонов, Х.М. Ходжаназаров, Дж.Х. Джайлоев

Анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, легированного литием в среде раствора NaCl..... 41

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

А.Г. Холодкова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

Электролит меднения на основе комплексов оксиэтилендифосфоновой кислоты..... 50

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 59

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Информация по подготовке статей размещена на сайте:
<http://www.corrosion-protection.ru>.

Редакция журнала не несет ответственность за достоверность информации рекламных материалов



Contents:

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

Dmitry N. Zapevalov, Ruslan K. Vagapov, Konstantin A. Ibatullin

Promising Directions for Research into Internal Corrosion of Gas Pipelines in Carbon Dioxide Environments..... 6

INSTRUMENTS AND METHODS OF CORROSION CONTROL

Adrey N. Markin

Assessment of Local Corrosion Based on Data Obtained From Electrical Resistance Sensors (Part 2)..... 21

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

Nikolay G. Anufriev, Yuri A. Kuzenkov

Electrochemical Features of Steel Corrosion in Tropical Seawater..... 27

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Izatullo N. Ganiev, Dalerjon Ch. Kurbonov, Khayrullo M. Khojanazarov,
Jamshed H. Jayloev

Anodic Behavior of Aluminum Conductor Alloy AlV0.1 Doped with Lithium in a NaCl Solution Environment..... 41

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

Anna G. Kholodkova, Alexey A. Abrashov, Nelya S. Grigoryan, Tigran A. Vahramyan

Copper Plating Electrolyte Based on Oxyethylene Diphosphonic Acid Complexes 50

SERTIFICATION..... 59

ATTENTION TO AUTHORS

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

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



**ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И
ЗАЩИТА**

Тип статьи: научная, оригинальная

**PIPELINES – CORROSION AND
PROTECTION**

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-1>

**Перспективные направления исследований внутренней коррозии
газопроводов в углекислотных средах**

Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов✉, К.А. Ибатуллин

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
РФ, 142717, Московская обл, г.о. Ленинский, пос. Развилка, ул. Газовиков, зд. 15, стр. 1

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. Проблема борьбы с внутренней коррозией является актуальной на газовых объектах в условиях добычи и транспортировки углеводородов с присутствием агрессивного CO_2 . В статье рассмотрены основные условия возникновения углекислотной коррозии в газопроводе, эксплуатационные условия которого будут отличаться от нефтяных месторождений (степенью заполнения жидкой фазой трубного пространства и агрегатным состоянием основных добываемых флюидов - нефть и газ/газовый конденсат). Это будет влиять на коррозионные проявления, что требует особого рассмотрения и подхода к моделированию коррозионных испытаний для условий газопроводов.

Исследование процессов коррозии, возникающих при транспортировке газа с присутствием жидкой фазы по газопроводу, послужило основанием для разработки двух коррозионных стендов, позволяющих проводить имитационные испытания в условиях углекислотной коррозии, характерных для основных газовых месторождений Российской Федерации. С их помощью воспроизводятся наиболее интенсивные коррозионные воздействия, соответствующие параметрам и режимам движения газожидкостных сред: циркуляция жидкости и переменное смачивание стенки газопровода, которые приводят к предотвращению образования или разрушению пленок продуктов коррозии, что вызывает образование общих и локальных коррозионных повреждений на стали.

Возможности воспроизведения на обоих коррозионных стендах характера движения жидкой фазы, термобарических условий и химического состава воды, соответствующих реальным средам, дают возможность имитировать в лаборатории динамические коррозионные условия внутри газопровода объектов добычи и транспорта неподготовленного газа ПАО «Газпром». В испытательных стендах задаются и регулируются основные параметры, влияющие на внутреннюю углекислотную коррозию: температура, парциальное давление диоксида углерода, минеральный состав водной фазы или динамические условия переноса потока жидкой фазы по трубопроводу.

Проведенный методами электронной сканирующей микроскопии и рентгеновской дифракции анализ полученных после испытаний продуктов коррозии позволил установить влияние коррозионных условий на морфологию их образования.

Ключевые слова: коррозионные стенды, имитационные испытания, переменное смачивание, углекислотная коррозия, продукты коррозии, локальные дефекты, газопровод

Для цитирования: Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. Перспективные направления исследований внутренней коррозии газопроводов в углекислотных средах // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 2. – С. 6-20. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-1>

Статья получена 26.02.2024. Принята к публикации 27.04.2024. Опубликовано 01.06.2024.

Конфликт интересов. Вагапов Р.К. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2023 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

**Promising Directions for Research into Internal Corrosion
of Gas Pipelines in Carbon Dioxide Environments**

Dmitry N. Zapevalov, Ruslan K. Vagapov✉, Konstantin A. Ibatullin

LLCGazprom VNIIGAZ,
15, bld. 1, Gazovikov st., Razvilka, Leninskymunicip., Moscow region, 142717, Russian Federation

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The problem of combating internal corrosion is relevant at gas facilities in the conditions of production and transportation of hydrocarbons with the presence of aggressive CO_2 . The article discusses the main conditions for the occurrence of carbon dioxide corrosion in a gas pipeline, the operating conditions of which will differ from oil fields (the degree of filling of the pipe space with the liquid phase and the aggregate state of the main produced fluids - oil and gas/gas condensate). This will influence corrosion manifestations, which requires special consideration and approach to modeling corrosion tests for gas pipeline conditions.

The study of corrosion processes that occur during transportation of gas with the presence of a liquid phase through a gas pipeline served as the basis for the development of two corrosion stands that allow for simulation tests under carbon dioxide corrosion conditions characteristic of the main gas fields of the Russian Federation. With their help, the most intense corrosion effects are reproduced, corresponding to the parameters and modes of movement of gas-liquid media: liquid circulation and variable wetting of the gas pipeline wall, which lead to the prevention of the formation or destruction of films of corrosion products, which causes the formation of general and local corrosion damage on steel.

The ability to reproduce on both corrosion stands the nature of the movement of the liquid phase, thermobaric conditions and the chemical composition of water corresponding to real environments makes it possible to simulate in the laboratory dynamic corrosion conditions inside the gas pipeline of the production and transportation facilities of untreated gas of PJSC Gazprom. In test stands, the main parameters that influence internal carbon dioxide corrosion are set and regulated: temperature, partial pressure of carbon dioxide, mineral composition of the aqueous phase or dynamic conditions for the transfer of liquid phase flow through a pipeline. An analysis of the corrosion products obtained after testing using electron scanning microscopy and X-ray diffraction methods made it possible to establish the influence of corrosion conditions on the morphology of their formation.

Keywords: corrosion stands, simulation tests, variable wetting, carbon dioxide corrosion, corrosion products, local defects, gas pipeline

For citation: Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K., & Ibatullin, K. A. (2024). Promising Directions for Research into Internal Corrosion of Gas Pipelines in Carbon Dioxide Environments. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29 (1), 6-20. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-1>

Received February 26, 2024. Accepted for publication April 27, 2024. Published June 01, 2024.

Conflict of interest. Vagapov R.K. has been a member of the editorial board of the journal "Theory and Practice of Corrosion Protection" since 2023, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

В ПАО «Газпром» по мере освоения новых объектов увеличивается доля газовых месторождений, эксплуатационные условия которых осложнены наличием в добываемой продукции повышенных концентраций диоксида углерода (CO_2) [1]. В присутствии водной фазы это может приводить к интенсивному развитию внутренней углекислотной коррозии (УКК) [2, 3]. Образование характерных для УКК опасных локальных дефектов (коррозионных язв и питтингов) приводит к необходимости оперативной разработки способов контроля риска внутренней коррозии [4, 5] и защиты от нее [6, 7]. В таких условиях особую важность приобретает рациональный выбор методов оценки опасности УКК в условиях добычи и трубопроводного транспорта CO_2 -содержащего газа. Заметим, что ранее многие коррозионные исследования, в основном, были посвящены нефтепромысловым средам, в том числе и в части развития методов тестиро-

вания сталей и ингибиторов для защиты от внутренней коррозии [8, 9].

Следует отметить, что эксплуатационные условия нефтяных и газовых объектов отличаются между собой агрегатным состоянием основных добываемых флюидов: нефть и газ/газовый конденсат. Соответственно коррозионные проявления в процессе эксплуатации трубопроводов месторождений будут отличаться. Как было показано нами ранее [10], опасным процессом внутренней коррозии, возникающим именно на газопроводах, является локализация коррозии в верхней части трубы при конденсации влаги (ТОЛ-коррозия), которая затем будет скапливаться и двигаться далее по нижней образующей трубы. Если условия с ТОЛ-коррозией внутри газопроводов в присутствии CO_2 в определенной степени смоделированы и изучены [10, 11], то коррозионные испытания в других агрессивных условиях, возникающих при транспорте газа, исследованы в гораздо меньшей сте-

пени. Такие условия возникают при течении и контакте водной среды со стенкой трубы по нижней ее образующей.

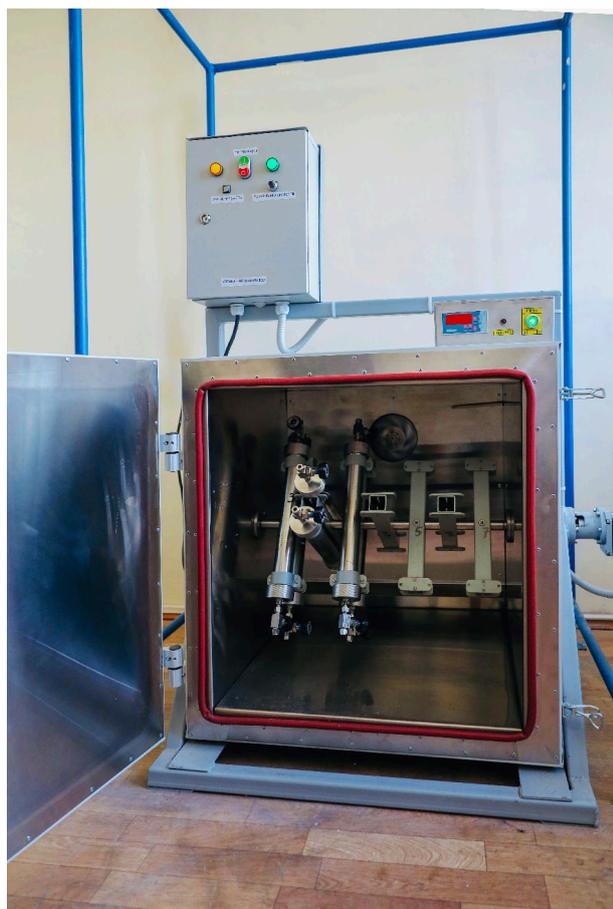
В связи с этим, в статье исследовались вопросы моделирования коррозии (коррозионных испытаний) в процессе течения жидкости по газопроводу, когда она занимает только небольшую часть внутреннего пространства трубы.

Методика эксперимента

Для выполнения имитационных испытаний в условиях транспортировки коррозионно-агрессивного газа в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» были разработаны 2 испытательных стенда (рис. 1). Испытания на стенде 1 (рис. 1а) проводили на образцах из углеродистой стали Ст20 в сравнении с трубной низколегированной сталью (09Г2С)

при температурах (T) $+40...+60$ °С в течение временного промежутка (τ) от 120 до 720 час с созданием внутри ячеек избыточных парциальных давлений CO_2 ($P(CO_2)$). В качестве водной фазы использовали многокомпонентные модели конденсационной и пластовой вод с общей минерализацией 1 г/дм³ (солевой состав включал 570 мг/дм³ $NaCl$, 100 мг/дм³ KCl , 200 г/дм³ $NaHCO_3$, 80 мг/дм³ $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 50 мг/дм³ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и 11 г/дм³ (солевой состав включал 8010 мг/дм³ $NaCl$, 310 мг/дм³ KCl , 2250 мг/дм³ $NaHCO_3$, 270 мг/дм³ $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 160 мг/дм³ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Испытания на стенде 2 (рис. 1б) выполнялись на образцах из углеродистых сталей (Х65 и Ст20) при $T = 22$ °С и постоянном барботировании CO_2 (для удаления кислорода) моделей водных сред ($2,5\%$ $NaCl$ и 1 г/дм³ $NaHCO_3$), имитирующих растворы пласто-



a



b

Рис. 1. Внешний вид коррозионных стендов, имитирующих условия:
а – переменного смачивания [12]; б – циркуляции жидкости [13]

Fig. 1. Appearance of corrosion stands simulating the following conditions:
a – variable wetting [12]; b – fluid circulation [13]

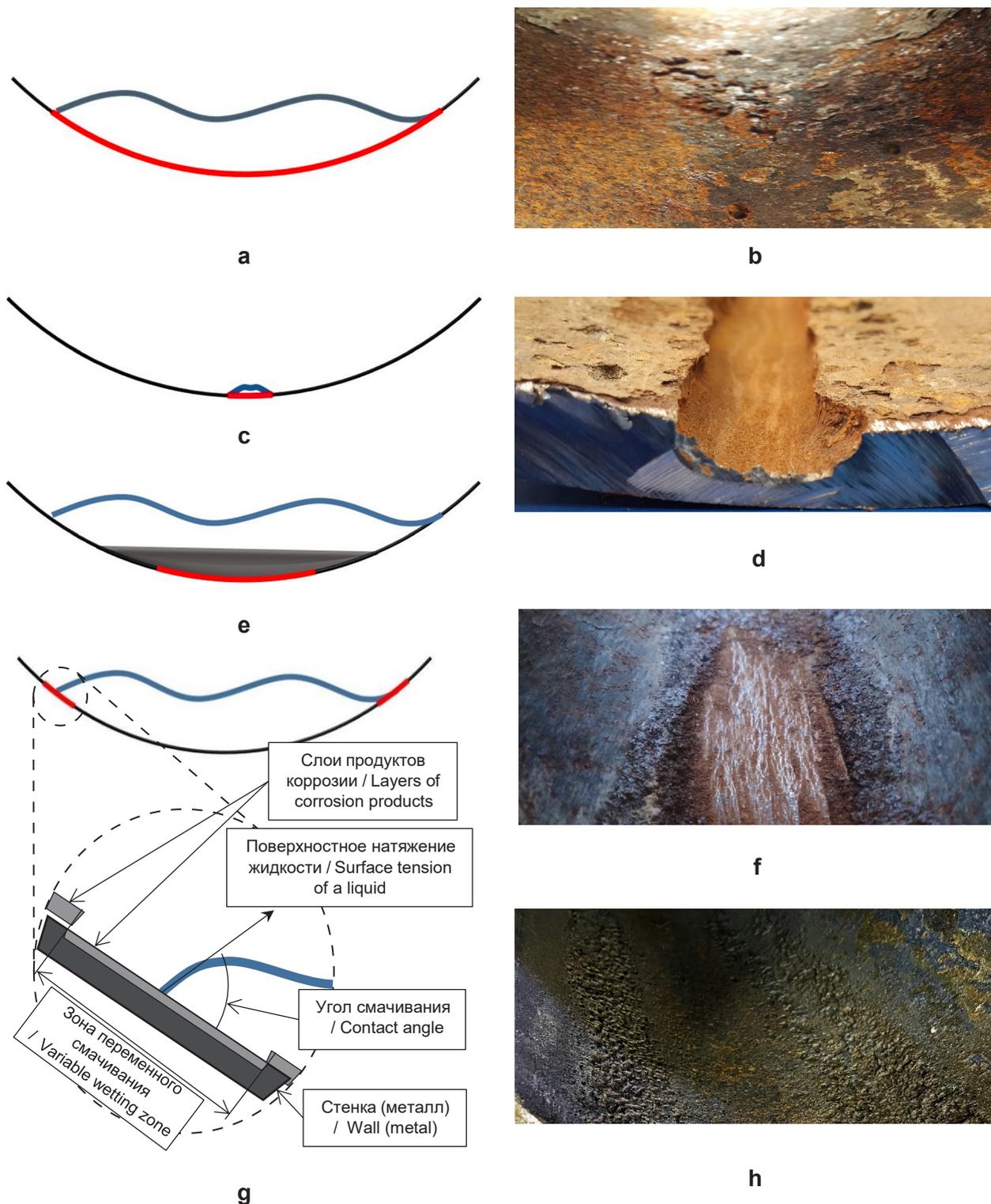


Рис. 2. Схематический рисунок (а, с, е, г) и фотография (b, d, f, h) возможных процессов развития внутренней коррозии по нижней образующей трубы: общая 6-часовая коррозия (а, b), речейковая коррозия (с, d), коррозия под отложениями (e, f) и коррозия в зоне переменного смачивания (g, h)

Fig. 2. Schematic drawing (a, c, e, g) and photograph (b, d, f, h) of possible processes for the development of internal corrosion along the lower part of the pipe: general 6-hour corrosion (a, b), rill corrosion (c, d), corrosion under deposits (e, f) and corrosion in the zone of variable wetting (g, h)

вой и конденсационной вод соответственно.

Оценку по результатам имитационных 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).

Исследование морфологии осадков выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JCM-7000 (Jeol, Япония), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром для количественного анализа их элементного состава путём интегрального сканирования. Для получения изображений на СЭМ применяли детекторы в режиме сканирования вторичных электронов.

Съемка методом рентгеновской дифракции (XRD) проводилась на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (ThermoFisherScientific (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-Matchversion 3.1.0.2 и Siroquantversion 3.0.

Результаты и их обсуждение

На трубопроводах, могут возникать разные виды коррозии [4, 5, 14], моделирование которых требует корректного выбора и проведения соответствующих имитационных испытаний. Среди коррозионно-опасных параметров, оказывающих существенное воздействие на протекание УКК, можно выделить присутствие водной фазы и ее минеральный состав, температуру среды и

парциальное давление CO_2 [15-17]. Дополнительным фактором, ускоряющим протекание внутренней коррозии, является динамическое движение среды по трубопроводной системе, что также должно воспроизводиться при моделировании коррозионных испытаний [18-20].

Для оценки коррозивности потока жидкости, движущегося по нижней части трубы внутри газопровода, нами было проведено исследование возможных вариантов развития внутренней коррозии в таких случаях (рис. 2). Такое воздействие движения жидкости будет приводить к общей коррозионной потере толщины стенки трубы в месте ее контакта с водой, или так называемой «6-часовой» коррозии (рис. 2a, b). Для данных условий был создан коррозионный стенд с циркуляцией жидкости и барботированием среды CO_2 (рис. 1b) [13]. Такие условия будут возникать внутри трубопровода, например, на поздних этапах эксплуатации газового объекта, при высоком дебите жидкости, или при неравномерном выходе пластовых вод. Остальные случаи на рис. 2 можно рассматривать, как вариации условий, в зависимости от количества жидкой фазы и характера ее движения по нижней образующей трубного пространства. Одним из частных случаев, способным вызвать значительное утонение трубопровода, является «ручейковая коррозия» (рис. 2c, d). Если образовавшиеся в процессе УКК продукты коррозии имеют не сплошную/пористую структуру, то через них смогут проникать коррозионные компоненты, вызывая продолжение разрушительных процессов, особенно при невысокой скорости потока среды, например, на пониженных участках газопровода или в тупиковых зонах трубы. Такие условия развития УКК можно назвать коррозией под отложениями (рис. 2e, f).

Способствующим коррозионному разрушению газопровода является переменное смачивание стенки трубы жидкостью, приводящее к так называемой «менисковой» коррозии (рис. 2g, h). Этот переменный характер наличия или отсутствия контакта внутренней стальной поверхности с водной фазой может вызывать интенсивное протекание УКК с утонением стенки газопровода. Для имитации прерывистого движения потока жидкой среды (с попеременным

смачиванием / несмачиванием стали) нами был разработан испытательный коррозионный стенд (рис. 1а) [12]. Моделирование коррозионного воздействия достигается проведением испытаний во вращающихся герметичных испытательных ячейках (объемом 300 мл) с завинчивающимися с обеих концов крышками и уплотнительными элементами, внутри которых создаются избыточные парциальные давления CO_2 ($P(CO_2)$). В конструкцию коррозионного стенда включены 14 ячеек, которые закреплены на валу, вращающемся вокруг своей оси. Ячейки расположены внутри термошкафа, где может поддерживаться нужная T (до $+80$ °C). Испытуемые стальные образцы располагаются в ячейке на удалении друг от друга, крепятся при помощи специальных фиксаторов, инертных по отношению к испытуемым средам и образцам во всем температурном диапазоне испытаний. Ячейки частично заполняются жидкой модельной средой (до $2/3$ объема), предварительно продуваются (для удаления кислорода), в них создается необходимое $P(CO_2)$. Расположение стальных образцов в противоположных концах ячеек приводит к тому, что они при вращении вала установки поочередно на одно и то же время перемещаются из газовой фазы в жидкую и обратно (таким образом обеспечивается динамический характер движения потока жидкой фазы и переменного смачивания образцов, имитирующего воздействие среды на стенку трубы газопровода). Динамический характер движения жидкости обеспечивает подвод коррозионно-активной воды, содержащей провоцирующие локаль-

ную коррозию анионы, и отвод продуктов коррозии, увеличивая гетерогенность поверхности и стимулируя продолжение процесса внутренней коррозии.

Испытания при циркуляции жидкости на коррозионном стенде [13], представленном на рис. 1b, показали, что при скорости потока моделей конденсационной (1 г/дм³ $NaHCO_3$), и пластовой ($2,5\%$ $NaCl$), вод от $1,5$ до $2,0$ м/с значение $K_{общ.} = 1,00 \dots 1,18$ мм/год (табл. 1). При увеличении скорости движения потока среды до 5 м/с происходит повышение скорости УКК не выше, чем в $1,5$ раза.

Как показал XRD-анализ осадков на образцах после испытаний, на дифрактограмме присутствуют дифракционные пики, что свидетельствует о наличии в образце фаз, обладающих кристаллической структурой (рис. 3). Основной пик на дифрактограмме принадлежит стали (Fe).

Все остальные присутствующие на дифракционной картине пики (рис. 3) имеют незначительную интенсивность и широкий профиль, что может свидетельствовать как о нестехиометрическом составе фаз, так и о незначительном размере сформировавшихся частиц. К сожалению, из-за низкой интенсивности пиков и их широкого профиля, невозможно достоверно установить фазовый состав сформировавшихся продуктов. Это может означать нестехиометрический или переменный состав сформировавшихся отложений на поверхности образцов после испытаний на коррозионном стенде в условиях постоянных циркуляции водного электролита и продувки CO_2 . Из представленных на рис. 3 положений пиков, которые не удалось иден-

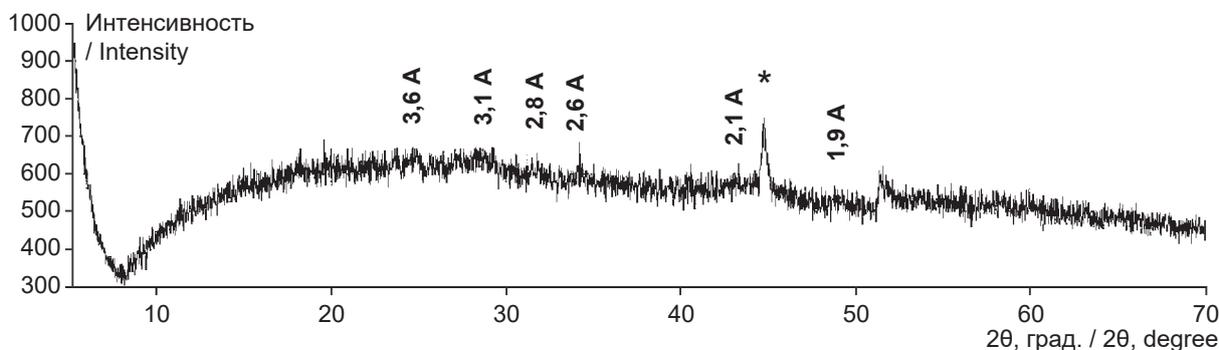


Рис. 3. Идентифицированная экспериментальная дифрактограмма осадка (Условные обозначения: * – сталь; X – пик низкофоновой подложки)

Fig. 3. Experimental diffraction patterns of precipitation (legend: * – steel; X – peak of low-background substrate)

Таблица 1. Результаты испытаний на коррозионном стенде в условиях циркуляции водного раствора, барботируемого CO_2

Table 1. Results of tests on a corrosion stand under conditions of circulation of an aqueous solution bubbled with CO_2

Скорость потока, м/с / Flowspeed, m/s	$K_{общ.}$, мм/год / $K_{com.}$, mm/year	Внешний вид осадка / Appearance of precipitation	СЭМ изображение осадка / SEM image of sediment
1,5	1,00...1,03		
2,0	1,07...1,18		
5,0	1,40...1,51		

тифицировать, можно предположить, что пик в области $2,1 \text{ \AA}$ принадлежит меди (Cu); пики с положением $3,1 \text{ \AA}$, $2,8 \text{ \AA}$, $1,9 \text{ \AA}$ – оксиду свинца (PbO). В связи с этим нами был проведен дополнительный анализ осадков методом СЭМ. Полученные СЭМ-изображения представлены в табл. 1. Исследование структуры продуктов коррозии, полученных при движении жидкости со скоростью $1,5...2,0$ м/с, показывает, что образец состоит из больших фракций частиц. Сами фракции различаются по микроструктуре. При этом одни из них представлены в виде мелких частиц, которые могут быть собраны в более крупные, образуя при этом плотное соединение. А другие имеют вид монолитно слитого ворсистого образования. Морфология осадка имеет ярко выраженные светлые и тёмные участки, что говорит о неравномерном распределении элементов. Анализ состава показал, что в этом осадке основными элементами являются следующие (содержание, % масс.): Fe (22,71...64,10), O (9,36...14,77), Cu (13,30...41,50), Pb (0,00...18,49).

Другой осадок, сформировавшийся при более высокой скорости потока жидкой фазы (до $5,0$ м/с), представляет собой мелкодисперсный порошок с фракциями различного размера и формы (табл. 1).

Морфологическое исследование показало, что присутствуют различные области, отличающиеся по контрасту. Это говорит о неравномерности химического состава фракций частиц. Согласно элементному анализу данных СЭМ, содержание основных элементов в данном осадке находится в следующих диапазонах (% масс.): Fe (5,49...50,53), O (4,15...30,95), Cu (0,00...50,31), Pb (0,00...51,83).

В обоих осадках обнаружено присутствие в следовых количествах Ni , Mn и Ti , Si , S , которые могли попасть в осадок из легирующих добавок стали при ее растворении в процессе УКК.

Данные СЭМ подтверждают результаты XRD-анализа обоих осадков. Однако постоянное циркулирование в коррозионном стенде жидкости, по-видимому, препятствует формированию и кристаллизации продуктов коррозии на стали.

По результатам предварительных испытаний на другом коррозионном стенде [12] в условиях переменного смачивания (водной средой с минерализацией 1 г/дм^3) стали при $T = +40...+60$ °C после 120 час на поверхности пленки продуктов коррозии наблюдаются мелкие несплошности (рис. 4).

Через $\tau = 330$ час под отложениями видны

следы коррозионных проявлений (преимущественно общего характера) из-за влияния периодического смачивания жидкостью стальных образцов. По окончании эксперимента ($\tau = 720$ час) фиксируются отслоения в пленке продуктов УКК, которые возникли уже во второй половине эксперимента на коррозионном стенде [12] при переменном воздействии водной среды на сталь (рис. 4). Именно в этих местах сколов пленки карбоната железа ($FeCO_3$) в дальнейшем и возникают локальные проявления УКК в виде коррозионных язв и питтингов. Схожие с нашими эффекты в условиях воздействия агрессивного CO_2 наблюдали и авторы [21], которые

сообщают о растрескивании и отслоении слоя сидерита с поверхности низколегированной стали.

Осадок продуктов УКК в виде сидерита ($FeCO_3$) может как обладать определенными защитными характеристиками, так и быть не сплошным и пористым [22, 23]. Однако известно [24-26], что при протекании УКК могут образовываться осадки сидерита нестехиометрического состава $(Ca_xMg_yMn_zFe)CO_3$. Это связано с тем, что в кристаллической структуре сидерита может случаться изоморфизм (изменение химического состава фазы при сохранении ее кристаллической структуры), при котором

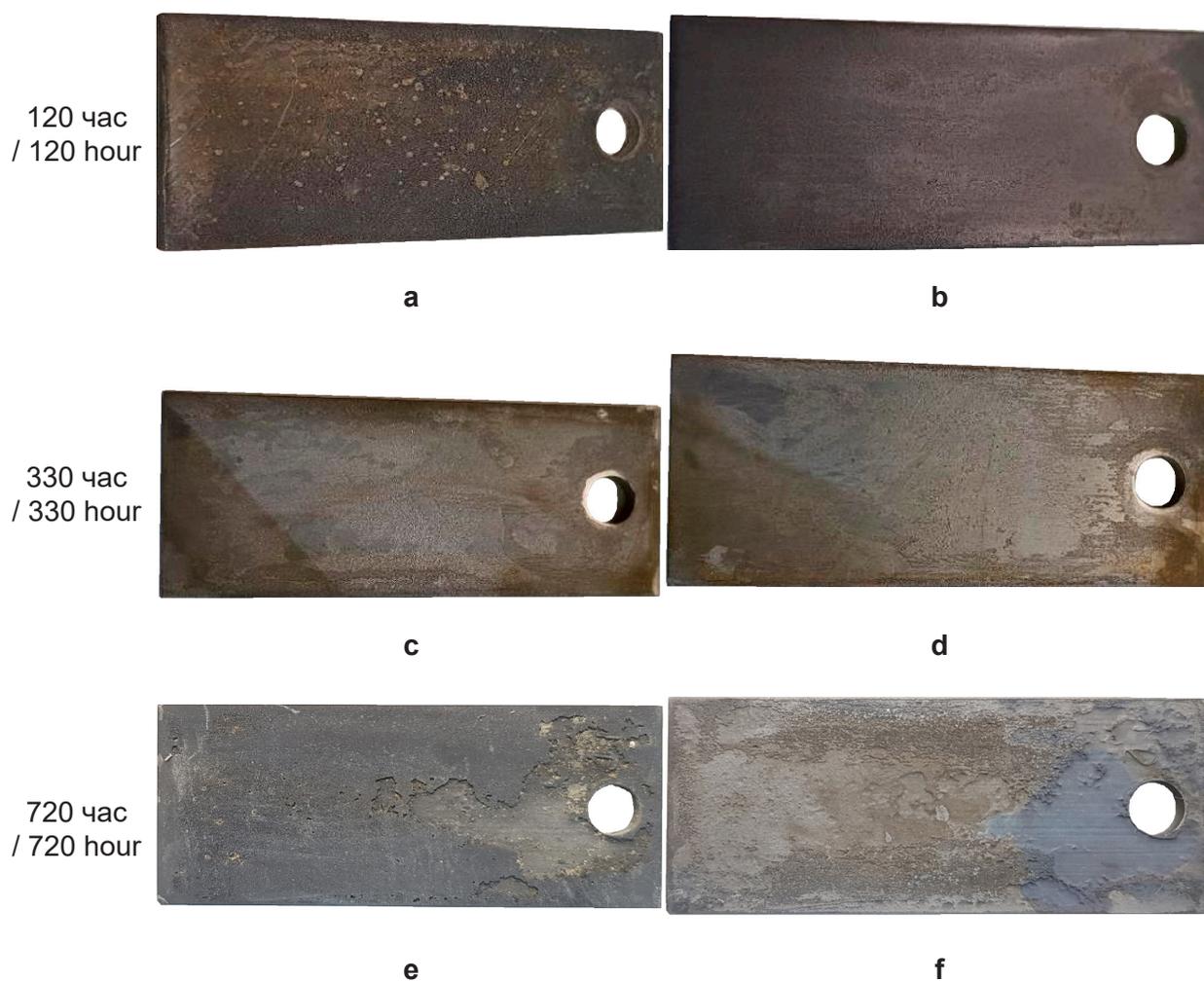


Рис. 4. Фото внешнего вида образцов стали Ст20 после различного времени испытаний по методу 2 в водной среде: а, с, е – с продуктами коррозии; б, d, f – без продуктов коррозии

Fig. 4. Photos of the appearance of St20 steel samples after different time of tests using method 2 in different environments: a, c, e – with corrosion products; b, d, f – without corrosion products

часть ионов железа в стехиометрическом $FeCO_3$ может быть частично замещена другими ионами (марганца, кальция и/или магния). Образующиеся в результате изоморфизма соединения типа $(Ca_xMg_yMn_zFe)CO_3$ будут плохо окристаллизованы из-за наличия дефектов в кристаллической структуре и с небольшим (по сравнению со стехиометрическим $FeCO_3$) размером частиц. Присущие им структурные особенности (размер кристаллитов, микроискажения и дефекты) будут усложнять образование плотноупакованной, сплошной и хорошо прилегающей к поверхности стали пленки продуктов коррозии. В связи с этим их защитные свойства могут быть пониженными и менее устойчивыми к агрессивному воздействию эксплуатационных условий, приводя к повышенной степени развития УКК, в том числе и к ее локализации [4, 5]. Движение потока среды, моделируемое на стендовой коррозионной установке [12], будет способствовать удалению на определенных участках слоев плохо сцепленного с поверхностью стали карбоната железа (рис. 4). Авторы [27] отмечают роль динамического фактора движения потока среды на образование и осаждение на стали нестехиометрического сидерита состава $Fe_{0,31}Ca_{0,69}CO_3$. В другом исследовании [28] сообщается, что нестехиометрический $Ca_xFe_{(1-x)}CO_3$ образовался пористым и плохо окристаллизованным, снижая возможность образования монолитного и эффективного защитного слоя на стали. Заметим, что создаваемая при этом гетерогенность поверхности, где сталь без продуктов коррозии является анодной областью, а остальная – катодной областью, будет усиливать локализацию УКК.

Дополнительно нами была проведена оценка профиля рефлекса сидерита (табл. 2) по величине полной ширины рефлекса на половине абсолютной высоты (β), часто называемой полушириной. Основными факторами, обуславливающими изменения ширины рефлексов, являются структурные особенности минералов, связанные с наличием дефектов в кристаллической решетке. Значение β , являясь качественной и суммарной характеристикой всех структурных неоднородностей, может служить для сравнительной оценки продуктов

коррозии, полученных на различных трубах.

В табл. 2 представлены результаты оценки изоморфных замещений в кристаллической структуре сидерита, отобранного с поверхности 2-х труб газопровода после долгой эксплуатации в местах образования локальных дефектов. Обработка результатов (табл. 2) позволила установить, что для условий эксплуатации трубы (№ 1) наблюдаются 2 модификации нестехиометрического сидерита (пики 2,82 - 2,83 Å и 2,80-2,81 Å для осадков, отобранных в самом дефекте и рядом с ним) и происходит соответствующее замещение:

- 1) ионов Fe^{2+} на Ca^{2+} ($Ca_xFe_yCO_3$);
- 2) ионов Fe^{2+} на Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ($(Ca_xMg_yMn_zFe)CO_3$).

Структурные данные этих осадков (табл. 2) из-за изоморфного замещения в кристаллической структуре отличаются и смещены относительно теоретических значений параметров стехиометрического $FeCO_3$ (стандартные параметры для элементарной ячейки (э.я.) составляют $a = 4,6920$; $c = 15,3800$, а величина $\beta = 0,08$).

Для осадков с другой трубы (№ 2), отобранных также рядом и вдали от дефекта, несмотря на то, что параметры для э.я. близки к стехиометрическому $FeCO_3$, величина β повышенная. При отсутствии изоморфизма, увеличенное β (0,172...0,384), по-видимому, связано с малым размером частиц сидерита в слое продуктов коррозии на трубе № 2, что также будет ухудшать их защитные свойства.

По результатам вышеприведенного предварительного тестирования (рис. 4) последующие испытания на коррозионном стенде в условиях периодического смачивания проводились при $\tau = 720$ час и $T = 60$ °С на стали 09Г2С. Нами ранее было показано [29], что при $P(CO_2) = 0,1$ МПа показатели $K_{лок}$ могут быть в 2,2...2,9 раза выше в более минерализованной воде по сравнению с конденсационной. При этом аналогичные значения $K_{общ}$ в этих же средах и условиях находятся в одинаковом диапазоне (табл. 3). Это может быть связано с более высоким содержанием анионов-активаторов локальных дефектов в модели воды с минерализацией 11 г/дм³. При повышении $P(CO_2)$ до 0,26 МПа максимальные значения $K_{общ}$

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и оценка изоморфных замещений в кристаллической структуре сидерита на сталях по данным XRD-анализа

Table 2. Unit cell parameters and assessment of isomorphous substitutions in the crystal structure of siderite on steels according to XRD analysis

№	Параметры э.я.* / Parameters e.c.* Состав сидерита / The composition of siderite				$\beta, ^\circ$
	Пик, Å / Peak, Å	Модификация 1 / Modification 1	Пик, Å / Peak, Å	Модификация 2** / Modification 2**	
1	2,82	$a = 4,7198; c = 15,5264$ $Ca_{0,09}Fe_{0,91}CO_3$	2,80	$a = 4,7068; c = 15,4107$ $M_{0,02}Fe_{0,98}CO_3$	0,436
	2,83	$a = 4,7326; c = 15,5422$ $Ca_{0,1}Fe_{0,9}CO_3$	2,81	$a = 4,7218; c = 15,4557$ $M_{0,05}Fe_{0,95}CO_3$	0,373
2	2,80	$a = 4,7019; c = 15,3746$ $FeCO_3$	-	-	0,384
	2,79	$a = 4,7030; c = 15,3616$ $FeCO_3$	-	-	0,172

*Стандартные параметры для стехиометрического сидерита $a = 4,6920; c = 15,3800; \beta = 0,08$

/ *Standard parameters for stoichiometric siderite $a = 4.6920; c = 15.3800; \beta = 0.08$

** $M = (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+})$

увеличиваются в 2 раза после испытаний в обеих водных средах. Заметим, что в более минерализованной воде рост $P(CO_2)$ не оказывает существенного влияния на $K_{лок}$. Преобладающее влияние в этом случае на степень локализации УКК оказывает минерализация среды. Однако в воде с более низкой минерализацией 1 г/дм³ обратная ситуация, когда рост $P(CO_2)$ с 0,1 до 0,26 МПа приводит к повышению $K_{лок}$ в 3,3...3,5 раза. Можно предположить, что в данном случае недостаточная минерализация может сказываться на составе, толщине и свойствах пленки продуктов коррозии. Они будут формироваться малостойкими и в большей степени подверженными уносу при переменном смачивании стальных образцов, провоцируя развитие локальной УКК. Это подтверждается наличием множественных питтингов и коррозионных язв на поверхности стали после испытаний на коррозионном стенде (табл. 3).

Как сообщалось в [30], по данным толщинометрии газопроводов из стали 09Г2С на

объектах Бованенковского газового месторождения значения $K_{лок}$ (по замерам, исходя из глубины локальных дефектов) в присутствии CO_2 достигала до 1,5...2,8 мм/год. Схожего порядка получились скорости развития локальной УКК и при испытаниях на наших коррозионных стендах.

Выводы

1. На основе комплекса экспериментальных исследований рассмотрены основные виды коррозионных проявлений углекислотной коррозии и выделены те, которые являются характерными только для условий воздействия потока жидкости на внутреннюю поверхность газопровода.

2. Для каждого из наиболее важных видов внутренней коррозии газопроводов предложены перспективные методы испытаний и их техническая реализация с помощью разработанных коррозионных стендов, имитирующих типичные и наиболее агрессивные для газопроводов циркуляцию жидкости и условия переменного смачивания

Таблица 3. Результаты испытаний образцов стали 09Г2С в условиях переменного смачивания на коррозионном стенде при температуре 60 °С [29]

Table 3. Test results of 09G2S steel samples under conditions of variable wetting on a corrosion stand at a temperature of 60 °C [29]

Минерализация, г/дм ³ / Mineralization, g/dm ³	$P(\text{CO}_2)$, МПа / $P(\text{CO}_2)$, МПа	K , мм/год / K , mm/year		Внешний вид образца / Sample appearance
		$K_{\text{общ.}} / K_{\text{сот.}}$	$K_{\text{лок.}} / K_{\text{loc.}}$	
1	0,1	0,26...0,34	0,60...1,12	
11		0,29...0,36	1,77...2,52	
1	0,26	0,26...0,66	1,99...3,98	
11		0,51...0,69	1,42...2,03	

трубы.

3. Характер и параметры развития сформированных в процессе испытаний на стальной поверхности образцов локальных (преимущественно в виде питтингов и коррозионных язв) дефектов сопоставимы с результатами, получаемыми в условиях эксплуатации реальных газовых объектов с проблемами углекислотной коррозии. Это подтверждает высокую степень приближения имитационных условий испытательных стендов к коррозионным факторам углекислотной коррозии газопроводов.

4. Предложенные два новых перспективных метода испытания (циркуляция жидкости и условия переменного смачивания трубы) дополняют ранее предложенный нами метод с конденсацией влаги на поверхности трубы. Сочетание и применение данных трех методов позволяет моделировать все основные коррозионно-опасные условия внутри газопровода при транспортировке агрессивного CO_2 -содержащего газа, включая наиболее опасную локальную кор-

розию.

5. Нами показано, что использование методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновский дифракции, которые ранее не получили широкого применения в отечественной промышленной лабораторной практике, позволяет провести анализ с приборной оценкой характера и состава коррозионных отложений сидерита и влияния на их свойства и стойкость потока жидкости.

6. Подтверждено образование нестехиометрического сидерита со структурными особенностями, снижающими его защитные свойства, в местах уноса продуктов коррозии с низкими адгезионными свойствами, где происходит в дальнейшем интенсивное образование локальных дефектов в присутствии CO_2 .

Литература

1. Слугин П.П., Ягафаров И.Р., Кантюков Р.Р. и др. Научный анализ технического состояния и защиты скважинного оборудования и промышленных трубопроводов ПАО



«Газпром» в условиях добычи и транспортировки коррозионно-агрессивного газа. Часть 1 // Газовая промышленность. – 2023. – Т. 854, № 9. – С. 64-71.

2. Li J., Liu Z., Du C.et. al. Study on the corrosion behaviours of API X65 steel in wet gas environment containing CO₂ // Corrosion engineering, science and technology. – 2017. – V. 52, № 4. – P. 317-323. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2016.1278513>

3. Вагапов Р.К. Стойкость сталей в эксплуатационных условиях газовых месторождений, содержащих в добываемых средах агрессивный CO₂ // Материаловедение. – 2021. – № 8. – С. 41-47. doi:10.31044/1684-579X-2021-0-8-41-47

4. Alamr A.H. Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview // Engineering Failure Analysis. – 2020. – V. 116. – Article 104735. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104735>

5. Tan Z., Yang L., Zhang D. et. al. Development mechanism of internal local corrosion of X80 pipeline steel // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – V. 49. – P. 186-201. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.10.023>

6. Askari M., Aliofkhazraei M., Ghaffari S. et. al. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2018. – V. 58. – P. 92-114. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.025>

7. Shamsa A., Barker R., Hua Y.et. al. Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO₂-saturated environment with emphasis on localised corrosion // Corrosion Science. – 2020. – V. 176. – Article 108916. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108916>

8. Гладченкова Ю.С. Анализ методов коррозионных испытаний сталей. Методы определения показателей коррозионной стойкости сталей для нефтепромысловых трубопроводов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2020. – № 3. – С. 83-93.

9. Андреев Н.Н., Сивоконь И.С. Методология лабораторного тестирования ингибиторов углекислотной коррозии для нефтепромысловых трубопроводов // Практика

противокоррозионной защиты. – 2014. – Т. 74, № 4. – С. 36-43.

10. 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

11. Rozi F., Mohebbi H., Ismail M.C.et. al. Laboratory investigation on the condensation and corrosion rates of top of line corrosion in carbon steel: a case study from pipeline transporting wet gas in elevated temperature// Corrosion engineering, science and technology. – 2018. –V. 53, № 6. – P. 444-448. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1499169>

12. Патент № 2772614 РФ. Способ коррозионных испытаний и установка для его осуществления / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запечалов, Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин. Заявл. 26.07.2021, опубл. 23.05.2022.

13. Патент № 2772612 РФ. Способ коррозионных испытаний и высокоскоростная циркуляционная установка для его осуществления / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запечалов, Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин. Заявл. 26.07.2021, опубл. 23.05.2022.

14. Савельев В.В., Иванов А.Н. Канавочная ручейковая коррозия подводных трубопроводов системы поддержания пластового давления на месторождении Белый Тигр // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 9. – С. 120-123. doi:10.24887/0028-2448-2017-9-120-122

15. Nešić S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines: a review / Corrosion Science. – 2007. – Vol. 49. – P. 4308-4338. doi:10.1016/j.corsci.2007.06.006

16. Байдин И.И., Коваленко А.В., Гумерова Н.В. и др. Анализ динамики внедрения пластовой воды в газовую залежь в условиях сокращения добычи газа // Известия вузов. Нефть и газ. – 2018. – № 6. – С. 41-44. doi:10.31660/0445-0108-2018-6-41-44

17. Elgaddafi R., Ahmed R., Osisanya S. Modeling and experimental study on the effects of temperature on the corrosion of API carbon steel in CO₂-saturated environment // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 196. – Article 107816. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107816>



18. Zhong X., Shang T., Zhang C. et. al. In situ study of flow accelerated corrosion and its mitigation at different locations of a gradual contraction of N80 steel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 824. – Article 153947. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153947>

19. Li J., Wang D., Xie F. Failure analysis of CO₂ corrosion of natural gas pipeline under flowing conditions / *Engineering Failure Analysis*. – 2022. – Vol. 137. – Article 106265. doi:10.1016/j.engfailanal.2022.106265

20. Zhang D., Yang L., Tan Z. et al. Corrosion behavior of X65 steel at different depths of pitting defects under local flow conditions // *Experimental Thermal and Fluid*. – 2020. – Vol. 124. – Article 110333. doi:10.1016/j.expthermflusci.2020.110333

21. Yin Z.F., Zhao W.Z., Feng Y.R. et al. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂ // *Materials and Corrosion*. – 2009. – V. 60, № 1. – P. 5-13. doi:10.1002/maco.200805040

22. Fosbol P.L., Thomsen K., Stenby E.H. Review and recommended thermodynamic properties of FeCO₃ // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. – 2010. – Vol. 45, № 2. – P. 115- 135. <https://doi.org/10.1179/174327808X286437>

23. Sun W, Nešić S. Kinetics of Corrosion Layer Formation: Part 1-Iron Carbonate Layers in Carbon Dioxide Corrosion // *Corrosion*. – 2008. – Vol. 64, № 4. – P. 334-346. <https://doi.org/10.5006/1.3278477>

24. Wu S.L., Cui Z.D., He F. et al. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58. – P. 1076-1081. doi:10.1016/j.matlet.2003.08.020

25. Mansoori H., Young D., Brown B. et. al. Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems (review) // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 59. – P. 287-296. doi:10.1016/j.jngse.2018.08.025

26. 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

27. Rizzo R., Ambat R. Effect of initial CaCO₃ saturation levels on the CO₂ corrosion of 1Cr carbon steel // *Materials and Corrosion*. – 2021. – Vol. 72, № 6. – P. 1076-1090. <https://doi.org/10.1002/maco.202011822>

28. Mohammed S.A., Hua Y., Barker R. et al. Effect of calcium on X65 carbon steel pitting in saturated CO₂ environment // *Electrochimica Acta*. – 2022. – Vol. 407. – Article 139899. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139899>

29. 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

30. Слугин П.П., Полянский А.В. Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ // *Наука и техника в газовой промышленности*. – 2018. – Т. 74, № 2. – С. 104-109

References

1. 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. (in Russ.)

2. Li, J., Liu, Z., Du, C. et. al. (2017). Study on the corrosion behaviours of API X65 steel in wet gas environment containing CO₂. *Corrosion engineering, science and technology*, 52(4), 317-323. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2016.1278513>

3. Vagapov, R. K. (2022). Resistance of Steels under Operating Conditions of Gas Fields Containing Aggressive CO₂ in the Produced Media. *Inorganic Materials: Applied Research*, 13(1), 240-245. doi:10.1134/S2075113322010397

4. Alamr, A. H. (2020). Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview. *Engineering Failure Analysis*, 116, Article 104735. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104735>

5. Tan, Z., Yang, L., Zhang, D. et. al. (2020). Development mechanism of internal local corrosion of X80 pipeline steel. *Journal of*



Materials Science & Technology, 49, 186-201. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.10.023>

6. Askari, M., Aliofkhaezrai, M., Ghaffari, S. et al. (2018). Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 58, 92-114. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.025>

7. Shamsa, A., Barker, R., Hua, Y. et al. (2020). Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO₂-saturated environment with emphasis on localised corrosion. *Corrosion Science*, 176, Article 108916. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108916>

8. Gladchenkova, Yu. S. (2020). Analysis of methods for corrosion testing of steels. Methods for determining the corrosion resistance of steels for oilfield pipelines. *Problems of ferrous metallurgy and materials science*, (3), 83-93. (in Russ.)

9. Andreev, N. N., Sivokon, I. S. (2014). Methodology of laboratory assessment of efficiency of carbon dioxide corrosion inhibitors in oilfield pipelines. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 74(4), 36-43. (in Russ.)

10. 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 (in Russ.)

11. Rozi, F., Mohebbi, H., Ismail, M. C. et al. (2018). Laboratory investigation on the condensation and corrosion rates of top of line corrosion in carbon steel: a case study from pipeline transporting wet gas in elevated temperature. *Corrosion engineering, science and technology*, 53(6), 444-448. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1499169>

12. Patent № 2772614, RF. Corrosion testing method and installation for its implementation / Kantyukov, R. R., Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. (in Russ.)

13. Patent № 2772612, RF. Corrosion testing method and high-speed circulation unit for its implementation / Kantyukov, R. R., Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. (in Russ.)

14. Savelev, V. V., Ivanov, A. N. (2017).

The crevice (grooving) corrosion of submarine pipelines for reservoir pressure maintenance system on the White Tiger oilfield. *Oil Industry*, (9), 120-123. doi:10.24887/0028-2448-2017-9-120-122 (in Russ.)

15. Nešić, S. (2007). Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines: a review. *Corrosion Science*, 49, 4308-4338. doi:10.1016/j.corsci.2007.06.006

16. Baydin, I. I., Kovalenko, A. V., Gumerova, N. V. et al. (2018). Analysis of the dynamics of reservoir water introduction in the gas reservoir on the decline of gas production. *Oil and Gas Studies*, (6), 41-44. doi:10.31660/0445-0108-2018-6-41-44

17. Elgaddafi, R., Ahmed, R., Osisanya, S. (2021). Modeling and experimental study on the effects of temperature on the corrosion of API carbon steel in CO₂-saturated environment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, Article 107816. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107816>

18. Zhong, X., Shang, T., Zhang, C. et al. (2020). In situ study of flow accelerated corrosion and its mitigation at different locations of a gradual contraction of N80 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 824, Article 153947. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153947>

19. Li, J., Wang, D., Xie, F. (2022). Failure analysis of CO₂ corrosion of natural gas pipeline under flowing conditions. *Engineering Failure Analysis*, 137, Article 106265. doi:10.1016/j.engfailanal.2022.106265

20. Zhang, D., Yang, L., Tan, Z. et al. (2020). Corrosion behavior of X65 steel at different depths of pitting defects under local flow conditions. *Experimental Thermal and Fluid*, 124, Article 110333. doi:10.1016/j.expthermflusci.2020.110333

21. Yin, Z. F., Zhao, W. Z., Feng, Y. R. et al. (2009). Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. *Materials and Corrosion*, 60(1), 5-13. doi:10.1002/maco.200805040

22. Fosbol, P.L., Thomsen, K., Stenby, E.H. (2010). Review and recommended thermodynamic properties of FeCO₃. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(2), 115-135. <https://doi.org/10.1179/174327808X286437>

23. Sun, W., Nešić, S. (2008). Kinetics



of Corrosion Layer Formation: Part 1—Iron Carbonate Layers in Carbon Dioxide Corrosion. *Corrosion*, 64(4), 334-346. <https://doi.org/10.5006/1.3278477>

24. Wu, S. L., Cui, Z. D., He, F. et al. (2004). Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel. *Materials Letters*, 58, 1076-1081. doi:10.1016/j.matlet.2003.08.020

25. Mansoori, H., Young, D., Brown, B. et al. (2018). Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems (review). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 59, 287-296. doi: 10.1016/j.jngse.2018.08.025

26. 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 (in Russ.)

27. Rizzo, R., Ambat, R. (2021). Effect

of initial CaCO₃ saturation levels on the CO₂ corrosion of 1Cr carbon steel. *Materials and Corrosion*, 72(6), 1076-1090. <https://doi.org/10.1002/maco.202011822>

28. Mohammed, S. A., Hua, Y., Barker, R. et al. (2022). Effect of calcium on X65 carbon steel pitting in saturated CO₂ environment. *Electrochimica Acta*, 407, Article 139899. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139899>

29. 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.2022.105.3-2 (in Russ.)

30. Slugin, P. P., Polyanskii, A. V. (2018). Optimal method for countering carbon dioxide corrosion of pipelines at the Bovanenkovskoye OGCF. *Nauka i tekhnika v gazovoi promyshlennosti*, 74(2), 104-109. (in Russ.)

Информация об авторах

Запевалов Дмитрий Николаевич, к.т.н., начальник корпоративного центра, Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация

Вагапов Руслан Кизитович, д.т.н., к.х.н., начальник лаборатории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Российская Федерация

Ибатуллин Константин Анатольевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Российская Федерация

Information about authors

Dmitry N. Zapevalov, Ph.D. in Technical Sciences, Head of Corporative Center, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

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



**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ
КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ**

Тип статьи: научная, оригинальная

**INSTRUMENTS AND METHODS
OF CORROSION CONTROL**

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-2>

**Оценка локальной коррозии по данным, получаемым с датчиков
электрического сопротивления (часть 2)**

А.Н. Маркин

Филиал Тюменского индустриального университета в г. Нижневартовске,
РФ, 628616, ХМАО-Югра, г. Нижневартовск, Западный промышленный узел,
Панель 20, ул. Ленина, 2Гс9

e-mail: i@markin-pro.ru

Аннотация. Мониторинг коррозионного состояния нефтепромыслового оборудования является необходимым условием обеспечения безотказности технологических процессов добычи и транспорта нефти. Метод «электрического сопротивления» (ЭС) является одним из методов коррозионного мониторинга, применяемых в нефтегазодобывающей отрасли. Недостаток метода ЭС заключается в том, что приборы, используемые в настоящее время, не позволяют оценить неравномерность коррозионных потерь на поверхности материала, то есть не могут идентифицировать процесс развития локальной коррозии, в то время как именно локальная коррозия приводит к отказам нефтепромыслового оборудования.

В статье, на основе рассмотрения и интерпретации экспериментальных данных (лабораторных и промысловых), показано, что анализ зависимостей «электрическое сопротивление чувствительного элемента (ЧЭ) датчика – время» позволяет обнаружить проявление локальной коррозии.

Лабораторные эксперименты проводили в бескислородной модели водной фазы продукции добывающих скважин Западной Сибири и в среде, обеспечивающей интенсивную локальную коррозию углеродистой стали, при парциальном давлении углекислого газа 1 атм.

Экспериментальные кривые аппроксимировали методом наименьших квадратов с использованием приложения MS Excel «поиск решения».

Дальнейшее развитие предложенного подхода позволит усовершенствовать коррозиметры, реализующие метод электрического сопротивления, для регистрации локальной коррозии.

Ключевые слова: коррозия, локальная коррозия, метод электрического сопротивления, оценка локальной коррозии, трубопроводы систем сбора нефти

Для цитирования: Маркин А.Н. Оценка локальной коррозии по данным, получаемым с датчиков электрического сопротивления (часть 2) // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 2. – С. 21-26. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-2>

Статья получена 01.04.2024. Принята к публикации 22.05.2024. Опубликовано 01.06.2024.

**Assessment of Local Corrosion Based on Data Obtained from Electrical
Resistance Sensors (Part 2)**

Andrey N. Markin

Nizhnevartovsk branch Industrial University of Tyumen,
2P, bld. 9, Lenina str., Nizhnevartovsk, Khanty-Mansi Autonomous territory – Yugra,
628616, Russian Federation

e-mail: i@markin-pro.ru

Abstract. Corrosion monitoring of oilfield equipment condition is a necessary requirement for ensuring the reliability of technological processes of oil production and transportation. The «electrical resistance» (ER) method is one of the corrosion monitoring methods used in the oil and gas industry. The disadvantage of the ER method is that the devices currently used do not allow to assess the local corrosion losses on the surface of the material, that is, they cannot identify the process of local corrosion development, while it is local corrosion that leads to failures of oilfield equipment. In the article, based on the consideration and interpretation of experimental data (laboratory and field), it is shown that the analysis of the dependencies «electrical resistance of the sensor sensitive element – time» makes it possible to detect the manifestation of local corrosion.

Laboratory experiments were carried out in an oxygen-free model of the aqueous phase of production from producing wells in Western Siberia and in a medium providing intense local corrosion of carbon steel at a partial pressure of



carbon dioxide of 1 atm.

The experimental curves were approximated using the least squares method using the MS Excel «Solver» application. Further development of the proposed approach will make it possible to improve corrosion meters implementing the ER method to register local corrosion.

Keywords: corrosion, localized corrosion, CO₂-corrosion, corrosion rate calculation, electrical resistance method, estimation of local corrosion, pipelines of oil gathering system, downhole equipment

For citation: Markin, A. N. (2024). Assessment of Local Corrosion Based on Data Obtained from Electrical Resistance Sensors (Part 2). *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29 (1), 21-26. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-2>

Received April 01, 2024. Accepted for publication May 22, 2024. Published June 01, 2024.

Введение

Способ интерпретации данных, получаемых с датчиков ЭС, который позволяет оценить локальную коррозию, физическая модель локальной коррозии и расчеты на ее основе описаны в [1].

На основе физической модели протекания локальной коррозии предложена формула зависимости ЭС чувствительного элемента датчика от времени:

$$R = \frac{\rho l}{D(h - n \frac{\pi(V \cdot t)^3}{4} - t \cdot KP)}, \quad (1)$$

где R – электрическое сопротивление, Ом;
 ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом·м;

l, D, h – длина, ширина и толщина ЧЭ соответственно, м;

V – скорость локальной коррозии в язвах (как в глубину металла, так и по поверхности), м/с;
 KP – коррозионный расход, в условном пересчете из кг/(м²·с) в м/с;

n – количество зародившихся и развивающихся язв на единице площади поверхности, шт/м²;

t – время, с.

Показано, что «маркером» локальной коррозии, развивающейся на ЧЭ датчика ЭС, является изменение вида зависимости сопротивления ЧЭ от времени.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные (лабораторные и промышленные), показывающие, что анализ зависимостей «электрическое сопротивление ЧЭ – время» позволяет оценить локальную коррозию.

Экспериментальные данные: анализ и обсуждение

Лабораторные эксперименты¹ проводили

при 40 °С в бескислородных водных средах состава (г/дм³):

1. NaCl – 17,00; NaHCO₃ – 0,64; CaCl₂ – 0,20; CH₃COOH – 1,00; парциальное давление CO₂ = 1 атм. («среда 1», модифицированная (добавлена CH₃COOH) модель водной фазы продукции добывающих скважин Западной Сибири, характеризуется сплошной коррозией, KP превышает V [2]);

2. NaCl – 20,00; NaHCO₃ – 1,0; CaCl₂ – 1,00; CH₃COOH – 1,0; Трилон Б² – 21,0; парциальное давление CO₂ = 1 атм. («среда 2», среда для лабораторных испытаний на локальную углекислотную коррозию, характеризуется локальной коррозией, V превышает KP в 4...20 раз [2]).

На рис. 1 и 2 приведены характерные графики зависимости относительного сопротивления ЧЭ датчика ЭС ($R/R_{нач}$), где: R_t – сопротивление ЧЭ в момент времени t ; $R_{нач}$ – начальное сопротивление ЧЭ) от времени в среде 1 и 2 соответственно.

В среде 1 зависимость $R/R_{нач}$ от t близка к линейной, в среде 2 – пропорциональна t^3 , что говорит о протекании на ЧЭ локальной коррозии в среде 2 [1].

Экспериментальные кривые рис. 1 и 2 аппроксимировали по формуле (1) методом наименьших квадратов с помощью приложения MS Excel «поиск решения» – пунктирные линии на рис. 1 и 2. Аппроксимация позволила рассчитать n, V и KP (физические параметры ЧЭ: $\rho = 1,69 \cdot 10^{-7}$ Ом·м; $l = 30,4$ см; $D = 2$ мм; $h = 0,6$ мм).

В среде 1 расчетные значения составили: $n = 6000$ шт./см², $V = 0,010$ мм/год, $KP = 0,044$ мм/год. Расчет n, V и KP с помощью приложения «поиск решения» «устойчив»: расчетные значения мало зависят от начальных значений, которые нужно зада-

¹Данные предоставлены ООО НПП «Сонар»

²При суммарной площади поверхности используемых образцов или ЧЭ < 0,006 м², при большей площади количество Трилона Б необходимо соответственно увеличить

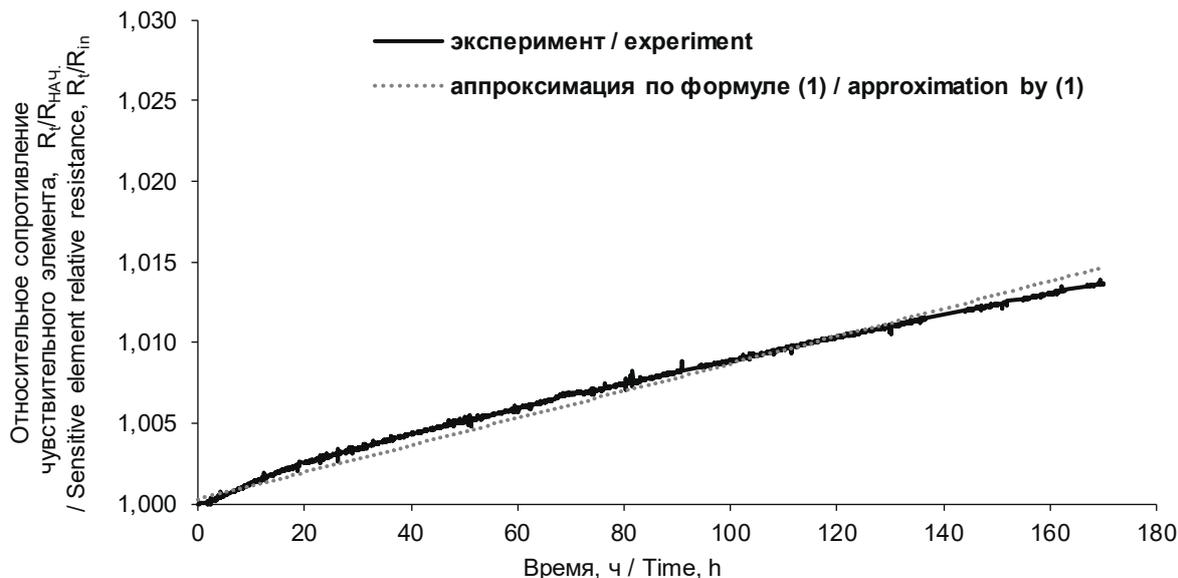


Рис. 1. Зависимость относительного сопротивления чувствительного элемента датчика электрического сопротивления от времени в среде 1

Fig. 1. The dependence of the sensitive element relative resistance of ER-sensors on time in medium 1

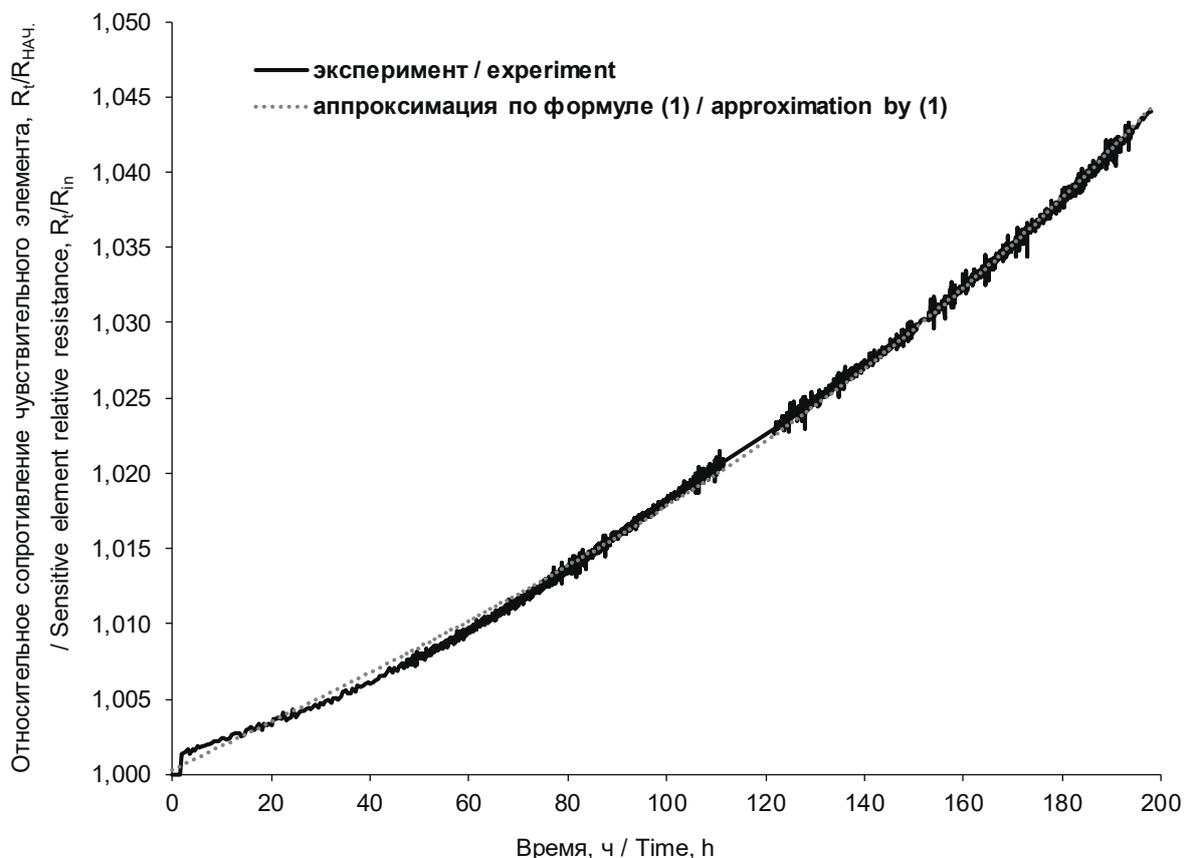


Рис. 2. Зависимость относительного сопротивления чувствительного элемента датчика электрического сопротивления от времени в среде 2

Fig. 2. The dependence of the sensitive element relative resistance of ER-sensors on time in medium 2

вать при запуске приложения.

Большое значение n при малой величине V означает, что в среде 1 на ЧЭ протекает сплошная неравномерная коррозия, но образования отдельных глубоких язв не происходит. Сделанный вывод подтвержден визуальным исследованием поверхности ЧЭ – рис. 3.

В среде 2 расчетные значения составили: $n = 9,6$ шт./см², $V = 1,232$ мм/год, $KP = 0,083$ мм/год. В среде 2 на ЧЭ протекает локальная коррозия с образованием отдельных глубоких язв и питтингов – рис. 3.

В случае локальной коррозии (рис. 2) расчет n , V и KP с помощью приложения «поиск решения» «неустойчив»: расчетные значения V зависят от начальных значений n или от ограничений для n : при $n \leq 100$ шт./см² расчет дает $n = 9,6$ шт./см²; $V = 1,232$ мм/год; при

$n \leq 0,1$ шт./см² – $n = 0,1$ шт./см²; $V = 5,639$ мм/год.

Сильная зависимость V от n в случае локальной коррозии, по нашему мнению, отражает механизм развития локальной коррозии – скорость локальной коррозии не одинакова на всей поверхности металла: на различных участках металла V различна. На рис. 4 показан характерный профиль поверхности образца из стали 20 после экспозиции 240 ч в среде 2 (профилограммы снимали с помощью лазерного профилометра на длине 7,5 мм).

Глубина локальных коррозионных повреждений изменяется от ~ 10 до 60 мкм, что соответствует скорости коррозии от 0,37 до 2,19 мм/год.

Следовательно, зависимость ЭС ЧЭ датчика от времени в общем случае будет выражаться формулой (2):

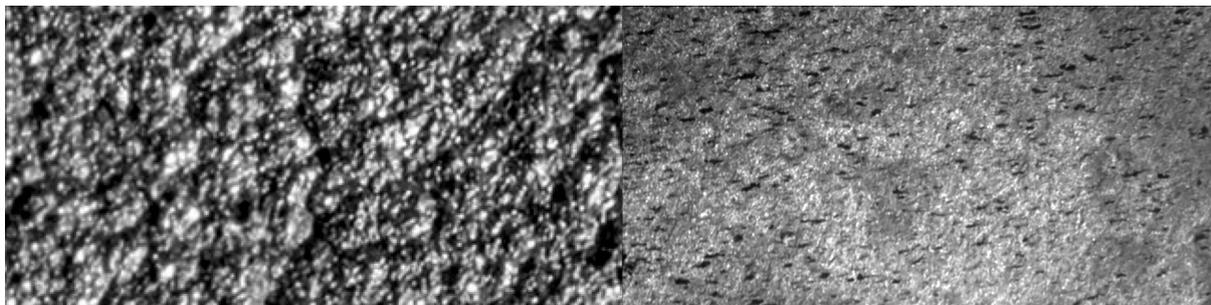


Рис. 3. Поверхность чувствительных элементов датчиков электрического сопротивления. Слева – после экспозиции в среде 1 ($\times 100$): сплошная неравномерная коррозия без образования отдельных глубоких язв и питтингов. Справа – после экспозиции в среде 2 ($\times 10$): локальная коррозия с образованием отдельных глубоких язв и питтингов

Fig. 3. The surface of sensitive element ER-sensors. On the left – after exposure in the medium 1 ($\times 100$): non-uniform corrosion without the formation of separate deep ulcers and pittings. On the right – after exposition in the medium 2 ($\times 10$): local corrosion with the formation of separate deep ulcers and pittings

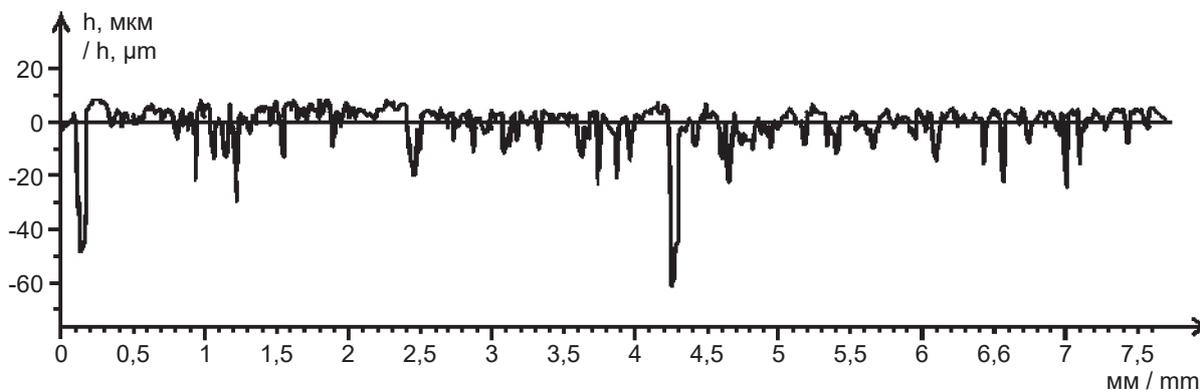


Рис. 4. Профиль поверхности образца из стали 20 после экспозиции 240 ч в среде 2
Fig. 4. The surface profile of the steel 20 sample after exposure for 240 hours in medium 2

³Здесь и далее KP приведен в условном пересчете в мм/год

$$R = (\rho l) / \left[\begin{array}{l} D(h - \frac{\pi}{4}(n_1(V_1t)^3 + n_2(V_2t)^3 + \dots \\ \dots + n_n(V_nt)^3 - \frac{\pi}{4}\Delta h n_s(V_st)^2 - t \cdot KP) \end{array} \right], (2)$$

где n_1 – количество зародившихся и развивающихся язв на единице площади поверхности, в которых скорость локальной коррозии V_1, \dots ;

n_n – количество зародившихся и развивающихся язв на единице площади поверхности, в которых скорость локальной коррозии V_n ;

n_s – количество язв глубиной Δh на единице площади поверхности, в которых локальная коррозия перестала развиваться вглубь металла, но развивается по поверхности со скоростью V_s .

Таким образом, формула (1) является приближением, в котором реальные n и V заменены их усредненными значениями и не учитывается возможное развитие локальной коррозии только по поверхности металла. Тем не менее, основной вывод, сделанный в [1], не меняется: если зависимость $R/R_{нач}$ от t отклоняется от «линей-

ности» (ср. данные рис. 1 и рис. 2), то это означает, что на ЧЭ протекает локальная коррозия. Наличие «перегибов» на графиках $R/R_{нач} = f(t)$ позволяет идентифицировать начало или прекращение проявления локальной коррозии.

На рис. 5 приведены графики зависимости $R/R_{нач} = f(t)$ для двух датчиков ЭС, установленных в водной фазе трубопроводов 1 и 2 системы сбора нефти одного из нефтяных месторождений Нефтеюганского района.

Начальный участок кривой 1 (до ~ 74 ч) практически линейный – протекала сплошная неравномерная коррозия, которая характеризуется KP ($KP = 0,02$ мм/год), а скорость локальной коррозии меньше KP . После ~ 74 ч началась локальная коррозия и зависимость $R/R_{нач}$ от t стала пропорциональна t^3 (точка «перегиба» на кривой 1 показана круглым маркером, пунктиром показаны линии трендов для двух участков кривой 1), $KP = 0,05$ мм/год, расчетное значение V (при $n = 10$) – 0,8 мм/год.

В масштабе рис. 5 зависимость $R/R_{нач} = f(t)$ датчика из трубопровода 2 выглядит как прямая,

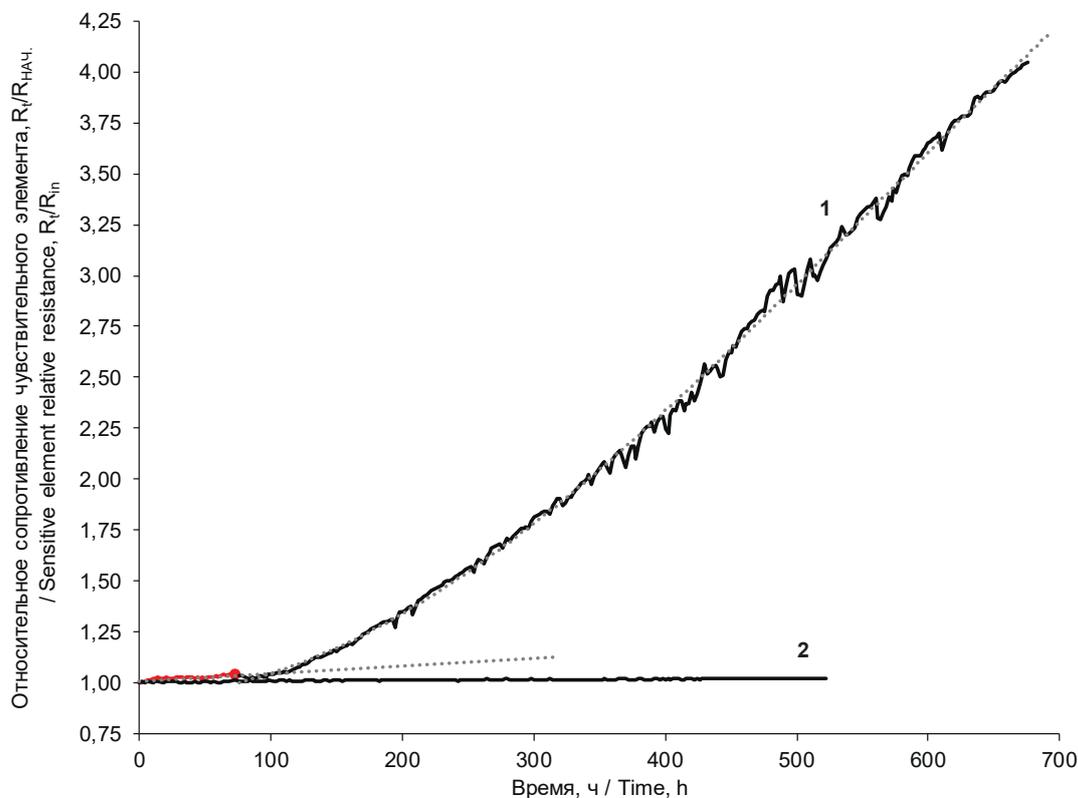


Рис. 5. Зависимость относительного сопротивления чувствительных элементов датчиков электрического сопротивления от времени. Датчики были установлены в трубопроводах 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2) системы сбора нефти

Fig. 5. The dependence of the sensitive element relative resistance of ER-sensors on time. Sensors were installed in pipelines 1 (curve 1) and 2 (curve 2) of the oil gathering system

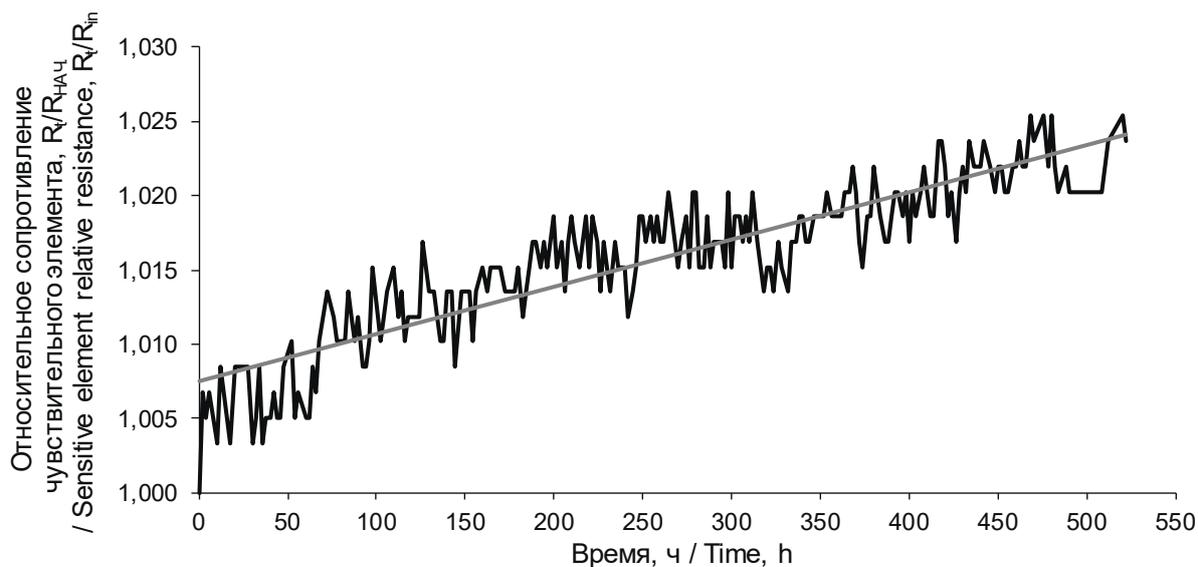


Рис. 6. Зависимость относительного сопротивления чувствительного элемента датчика электрического сопротивления от времени.

Датчик был установлен в трубопроводе 2 системы сбора нефти

Fig. 6. The dependence of the sensitive element relative resistance of ER-sensor on time. Sensor was installed in pipeline 2 of the oil gathering system

параллельная оси «Х», то есть коррозия отсутствует. Однако это не так – на рис. 6 зависимость $R_t/R_{нач} = f(t)$ датчика из трубопровода 2 показана в другом масштабе, где хорошо видна «линейность» от t , то есть протекает сплошная неравномерная коррозия ($KP = 0,005$ мм/год). Кривые 1 и 2 приведены на одном рисунке, чтобы показать различия в откликах датчиков ЭС, которые наблюдаются в реальных нефтепромысловых системах.

Заключение

На основе экспериментальных данных показано, что анализ зависимостей «электрическое сопротивление ЧЭ – время» позволяет обнаружить проявление локальной коррозии.

Индикатором развития локальной коррозии является зависимость отклика датчика ЭС от времени по закону кубической параболы.

Развитие предложенного подхода позволит усовершенствовать коррозиметры, реализующие метод электрического сопротивления, для регистрации локальной коррозии.

Информация об авторах

Маркин Андрей Николаевич, к.т.н., доцент, Филиал Тюменского индустриального университета в г. Нижневартовске, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Нижневартовск, Российская Федерация

Литература

1. Гладких Т.Д., Маркин А.Н. Оценка локальной коррозии по данным, получаемым с датчиков электрического сопротивления // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 20-26. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.111.1-2>
2. Ткачева В.Э., Маркин А.Н. Среда для лабораторных испытаний на локальную углекислотную коррозию // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 7-17. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.102.4-1>

References

1. Gladkih, T. D., Markin, A. N. (2024). Assessment of Local Corrosion Based on Data Obtained from Electrical Resistance Sensors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(1), 20-26. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.111.1-2>. (in Russ.)
2. Tkacheva, V. E., Markin, A. N. (2021). Medium for local CO₂-corrosion laboratory testing. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(4), 7-17. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.102.4-1>. (in Russ.)

Information about authors

Andrey N. Markin, Ph.D. of Technical Sciences, associate professor, Industrial University of Tyumen a branch in Nizhnevartovsk, Khanty-Mansi Autonomous territory – Yugra, Nizhnevartovsk, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-3>

**Электрохимические особенности коррозии сталей
в морской воде тропиков**

Н.Г. Ануфриев✉, Ю.А. Кузенков

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

e-mail: anufrievng@mail.ru

Аннотация. Определялись скорости коррозии углеродистых и нержавеющей сталей в морской воде тропиков с использованием методов линейного поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии и гравиметрии. Исследования проводились со сталями, используемыми в судостроении, как углеродистыми, так и нержавеющей. Описаны методики экспериментов, оборудование и стенды, использованные в процессе проведения работы.

Предложены мероприятия для обеспечения тропикостойкости электрохимического оборудования в зоне брызг на морском стенде. Понятие «тропикостойкость» включает в себя ряд показателей, таких как стойкость сталей к морской атмосфере; стойкость к биообрастанию; стойкость к общей и локальной коррозии в морской воде.

Результаты испытаний показали, что измерение электрохимическими методами скорости коррозии сталей 30ХГСА, 08кп, Ст3, 08ХЗ, 12ХН10Т и НС-5Т в морской воде тропиков дает более адекватные результаты, по сравнению с гравиметрическим методом.

Ключевые слова: скорость коррозии, морская вода, тропикостойкость, стали углеродистые и нержавеющей, морская вода, метод поляризационного сопротивления, электрохимические методы

Для цитирования: Ануфриев Н.Г., Кузенков Ю.А. Электрохимические особенности коррозии сталей в морской воде тропиков // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 2. – С. 27-40. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-3>

Статья получена 14.05.2023. Принята к публикации 24.05.2024. Опубликовано 01.06.2024.

Конфликт интересов. Ануфриев Н.Г. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2018 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Electrochemical Features of Steel Corrosion in Tropical Seawater

Nikolay G. Anufriev✉, Yuri A. Kuzenkov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31, Leniskiy av., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract. The corrosion rates of carbon and stainless steels in tropical seawater determined using methods of linear polarization resistance, zero resistance amperometry, potentiometry and gravimetry. Research was carried out with steels used in shipbuilding, both carbon and stainless. The experimental methods, equipment and stands used in the process of the work are described.

Measures are proposed to ensure the tropical resistance of electrochemical equipment in the splash zone at a marine stand. The concept of “tropical resistance” includes a number of indicators such as the resistance of steels to the marine atmosphere; resistance to biofouling; resistance to general and local corrosion in seawater. The test results showed that measuring the corrosion rate of steels 30KhGSA, 08kp, St3, 08KhZ, 12KhN10T and NS-5T in tropical seawater by electrochemical methods gives more adequate results compared to the gravimetric method.

Keywords: corrosion rate, seawater, tropic resistance, carbon steel and stainless steel, polarization resistance method, electrochemical methods

For citation: Anufriev, N. G., Kuzenkov, Yu. A. (2024). Electrochemical Features of Steel Corrosion in Tropical Seawater. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29 (1), 27-40. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-3>

Received May 14, 2023. Accepted for publication May 28, 2024. Published June 01, 2024.

Conflict of interest. Anufriev N.G. has been a member of the editorial board of the journal “Theory and Practice of Corrosion Protection” since 2018, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal’s peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Для обеспечения химической, биологической и экологической безопасности, снижения аварийности, экономического и экологического ущерба при эксплуатации морских сооружений и объектов, актуальны исследования закономерностей морской коррозии и обрастания морских конструкций, разработка новых методов их предотвращения и систем мониторинга. Известно, что до 60% общих затрат на заводской ремонт судов обусловлены ликвидацией коррозионных разрушений. Кроме этого, аварии морских транспортных средств, платформ, трубопроводов приводят к большим экономическим потерям – прямым и косвенным, огромному экологическому ущербу, сокращению популяций промысловых рыб, ракообразных, моллюсков и водорослей, особенно в случае транспортировки высокотоксичных, радиоактивных веществ, нефти и нефтепродуктов, ухудшению здоровья населения при использовании загрязненных продуктов питания [1].

В научных исследованиях, при разработке и осуществлении технологий защиты металлов в условиях морской коррозии и морского обрастания необходимо получение данных о кинетике и характере коррозионных процессов в зависимости от физико-химических и иных свойств материалов и параметров коррозионных сред. Коррозия в морских средах представляет собой, в основном, естественное электрохимическое явление. Поэтому в этих средах широко используются электрохимические датчики для обнаружения и контроля коррозии, путем оценки электрохимических характеристик корродирующих материалов. Среди них – потенциал разомкнутой цепи, линейное поляризационное сопротивление (ЛПС), гальваностатический импульсный метод, методы удельного сопротивления и электрохимического шума. Сам металл конструкции обычно не является частью схемы измерения. Главное преимущество электрохимических методов заключается в том, что с их помощью возможно напрямую из-

мерять скорость коррозии и осуществлять непрерывный коррозионный мониторинг [2].

Целью настоящей работы было исследование коррозионной стойкости углеродистых и нержавеющей сталей, используемых в судостроении, с использованием электрохимических методов определения скорости их общей и локальной коррозии в морской среде тропиков в условиях биообрастания, а также адаптация электрохимических приборов к измерениям в условиях воздействия высокой влажности и температуры.

Методика эксперимента

Для определения скорости коррозии углеродистых и нержавеющей сталей (табл. 1) в лабораторных и природных условиях применялся портативный коррозиметр «Эксперт-004» [3], который обеспечивает автоматическое получение в режиме реального времени комплекса основных коррозионных показателей металлов, сплавов и покрытий в водных средах: скорости общей коррозии (K_n), питтинговой коррозии (P) и потенциала коррозии ($E_{кор}$) методами ЛПС, амперометрии нулевого сопротивления (АНС), потенциометрии и контактных токов. Эти методы подробно описаны в нашей статье [3]. Электрохимическое определение скорости, потенциала коррозии углеродистых сталей Ст3, 30ХГСА и 08кп, а также нержавеющей сталей 08Х13, 12Х18Н10Т и НС5-Т (табл. 1) проводилось на образцах размерами 15x74 мм, которые экспонировались на морском стенде в Южном Вьетнаме, расположенном в 100 м от береговой линии. Температура морской воды за время испытаний составляла 26...29 °С. Результаты электрохимического определения скорости коррозии сопоставлялись с данными гравиметрии, визуальных наблюдений и оптической микроскопии. Определение скорости коррозии сталей в морской воде проводилось с помощью трехэлектродных электрохимических датчиков (рис. 1). Для обеспечения наибольшей точности определения скорости коррозии сталей в морской воде при наличии биообрастания одинаковые пло-

Таблица 1. Химический состав сталей для исследования коррозии в морской воде
Table 1. Chemical composition of steels for the study of corrosion in seawater

№ п/п	Марка стали / Steel grade	Химический состав / Chemical composition												
		Содержание легирующих элементов, % масс. / Content of alloying elements, wt. %												
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	N	Cu	Ti	Nb	V	P	S
1	30ХГСА	0,28... ...0,34	0,8... ...1,1	до 0,3	0,8... ...1,1	-	0,9... ...1,2	-	до 0,3	-	-	-	до 0,025	до 0,025
2	08кп	0,05... ...0,11	до 0,1			-	до 0,03	-	до 0,25	-	-	-	до 0,035	до 0,04
3	Ст3	0,14... ...0,22	до 0,3	до 0,3	0,4... ...0,65	-	0,15... ...0,3	до 0,008	до 0,3	-	-	-	до 0,04	до 0,05
4	12Х18Н10Т	0,08	18,1	9,8	0,62	0,04	0,54	-	0,16	0,53	0,01	-	0,023	0,023
5	08Х13	0,08	12,7	-	0,13	-	0,67	-	<0,01	-	0,01	-	0,028	0,020
6	НС5-Т	0,04	20,2	13,8	6,44	2,45	0,35	0,37	-	-	0,23	0,02	0,021	0,012



Рис. 1. Электрохимические датчики перед испытаниями

Fig. 1. Electrochemical sensors before tests

ские электроды датчиков располагались на одной линии, рабочий электрод в центре. Датчики погружались на глубину около 1 м, по 2...3 одинаковых датчика с электродами из каждой марки стали. Разъемы датчиков подключались к автоматическому коммутатору «Эксперт-004К» и коррозиметру «Эксперт-004». Измерения скорости общей коррозии проводились при величине поляризирующего импульса 10 мВ, его продолжи-

тельности 30 с. Пауза между измерениями общей и питтинговой коррозии составляла 20 с, пакетами измерений коррозионных показателей – 10...15 мин. Питание приборов проводилось с помощью аккумулятора емкостью 14 А·ч, обеспечивавшего непрерывную работу в течение не менее 10 сут.

Предварительные измерения с применением коррозионно-электрохимических приборов без защиты от морского климата показали, что в зоне брызг практически сразу на поверхности разъемов приборов и датчиков образуется сплошная пленка поверхностной влаги, содержащей соли из морской воды. Это должно было привести к искажению результатов измерений, коррозии разъемов, закоротке контактов и быстрому выходу приборов из строя. Поэтому коррозиметр, коммутатор и разъемы к ним помещали на морском стенде в контейнер с двойным пластиковым пакетом, содержащим 0,3 кг предварительно прокаленного индикаторного силикагеля. Синий цвет свидетельствовал о сухой атмосфере внутри контейнера (*RH* 20...40%). При изменении цвета силикагеля на розовый производилась его замена (примерно 1 раз в 2 недели). Аккумулятор располагался в отдельном

контейнере с осушителем. Опыт эксплуатации датчиков с разъемами показал, что такая методика позволяет полностью предотвратить конденсацию пленки влаги на разъемах в течение 83 сут. Для дополни-

тельного повышения сохраняемости коррозиметра и коммутатора внутри их корпусов (рис. 2, 3) на порононовом носителе был помещен ингибитор ИФХАН-112 -5,3 г в корпус коррозиметра, 3,5 г – в коммутатор.

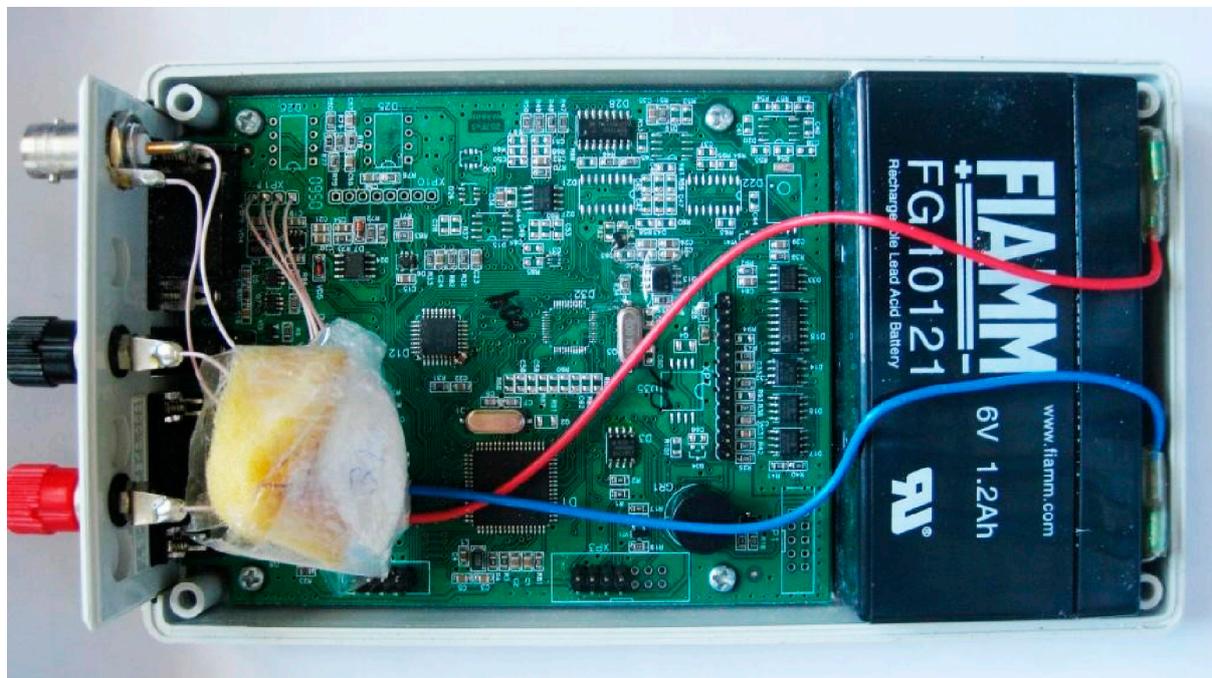


Рис. 2. Размещение летучего ингибитора ИФХАН-112 (5,3 г) внутри коррозиметра «Эксперт-004»

Fig. 2. Placement of the volatile inhibitor IFKHAN-112 (5.3 g) inside the corrosion meter «Expert-004»

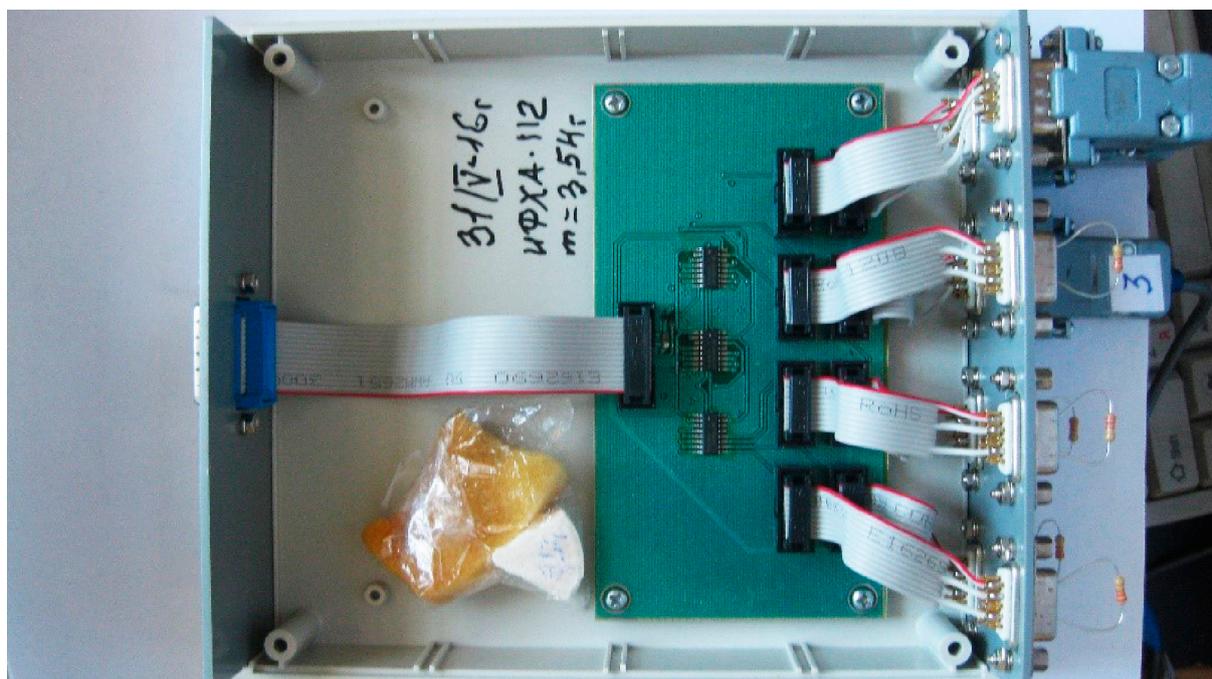


Рис. 3. Размещение летучего ингибитора ИФХАН-112 (3,5 г) внутри коммутатора «Эксперт-004К»

Fig. 3. Placement of the volatile inhibitor IFHAN-112 (3.5 g) inside the switch «Expert-004K»

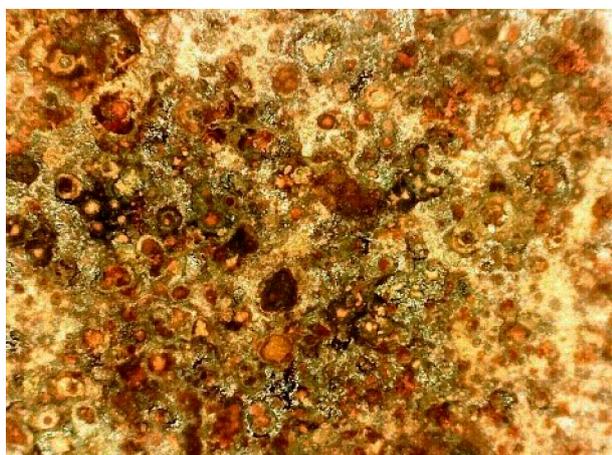
Экспериментальные результаты

Определение изменений внешнего вида сталей после выдержки в морской воде

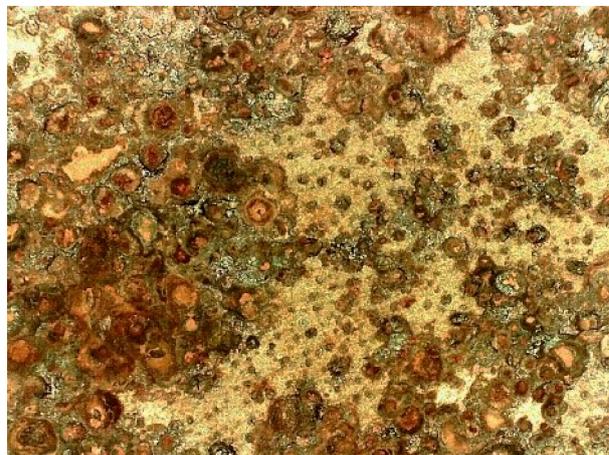
Поверхность стальных образцов трех углеродистых сталей после 10 сут выдержки в морской воде покрывается сплошным слоем красно-бурой ржавчины, их внешний вид был практически одинаков, что свидетельствует о протекании равномерной коррозии примерно с одинаковой скоростью. На микрофотографиях поверхности углеродистых сталей при увеличении $\times 150$ (рис. 4) видны красно-бурые и зеленые вкрапления аморфных соединений железа, белые отложения солей жесткости.

Внешний вид пластиковой кассеты с об-

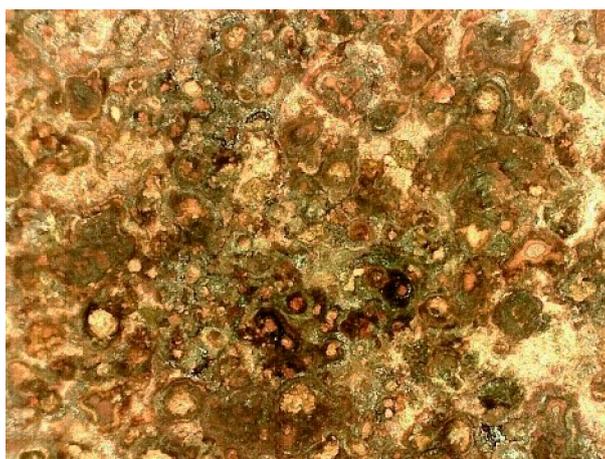
разцами сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T перед испытаниями на морском стенде представлен на рис. 5а, образцов этих сталей после 10 сут выдержки в морской воде – на рис. 5б. На поверхности стали 08X13 после 10 сут испытаний наблюдаются пятна красной ржавчины, продукты коррозии стали окрашивают пленку обрастания. На поверхности стали 12XН10Т пятна ржавчины отсутствуют, наблюдается небольшое потемнение поверхности и незначительный налет продуктов обрастания, на поверхности стали HC5-T – более интенсивное потемнение и обрастание, пленка которого окрашена в зеленоватый цвет продуктов коррозии Fe^{2+} , имеются более крупные бе-



08кп



30ХГСА



Ст3

Рис. 4. Поверхность углеродистых сталей после выдержки в морской воде в течение 10 сут ($\times 150$)

Fig. 4. The surface of carbon steels after 10 days of exposure in seawater ($\times 150$)



a



b

Рис. 5. Внешний вид кассеты с образцами сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T перед испытаниями (a) и образцов после 10 сут выдержки в морской воде (b)

Fig. 5. Surface appearance of 08Kh13, 12Kh18N10T and NS5-T steels samples before (a) and after 10 days of exposure in seawater (b)

лые включения осадков солей жесткости.

Через 30 сут выдержки в морской воде (рис. 6) пятна красной ржавчины на поверхности стали 08X13 утолщаются, наблюдаются колонии макрообрастателей. На поверхности стали 12X18H10T наблюдаются многочисленные мелкие точки ржавчины, крупные белые колонии биообрастателей диаметром 8...10 мм. На поверхности стали HC5-T после 30 сут выдержки в морской воде наблюдаются отдельные питтинги и тонкие пятна ржавчины. Визуально коррозия стали HC5-T в морской воде протекает с небольшой скоростью. Биообрастание стали 08X13 выше, чем сталей 12X18H10T и

HC5-T через 30 сут испытаний.

Таким образом, по данным визуальных наблюдений, скорость коррозии в морской воде стали 08X13 наиболее высока, а сталей 12X18H10T и HC5-T-низкая и имеет локальный характер.

На рис. 7-9 приведены микрофотографии поверхности стальных образцов 08X13, 12X18H10T и HC5-T, полученные при увеличении $\times 150$. Первоначально проводилась микросъемка образцов сталей с биообрастанием и продуктами коррозии, затем они удалялись в растворе 500 мл/л ортофосфорной кислоты (плотность 1,69 г/см³) при 25 °C в течение 3...20 мин (по ГОСТ 9.907-2007).



Рис. 6. Внешний вид поверхности сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T после 30 сут выдержки в морской воде

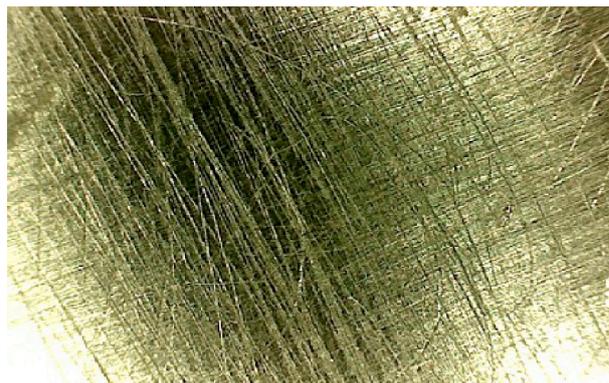
Fig. 6. Surface appearance of 08Kh13, 12Kh18N10T and NS5-T steels after 30 days of exposure in seawater

После травления до постоянной массы проводилось взвешивание образцов и повторная микросъемка с целью выявления питтингов и др. локальных коррозионных поражений. По микроснимкам после травления приблизительно рассчитывалось количество и размеры питтингов (табл. 3).

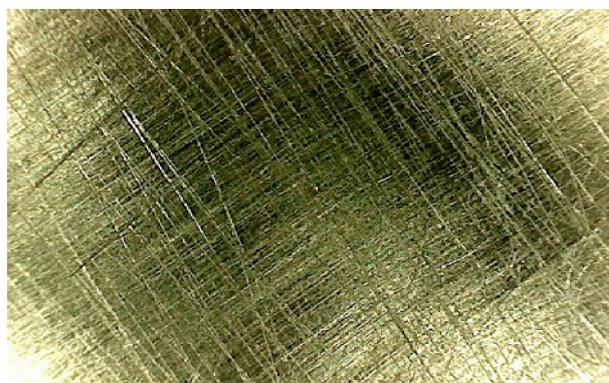
По результатам микроскопического исследования питтингостойкости сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T в морской воде (рис. 7-9) можно сделать следующие выводы.

На поверхности стали 08X13 уже через 10 сут экспозиции в морской воде наблюдается образование сплошного слоя ржавчины, мелких и средних питтингов - 80 пит/см², диаметром 0,03...0,2 мм, образуются коррозионные язвы, протекает интенсивная общая коррозия, растравливание поверхности.

Поверхность стали 12X18H10T через



08X13



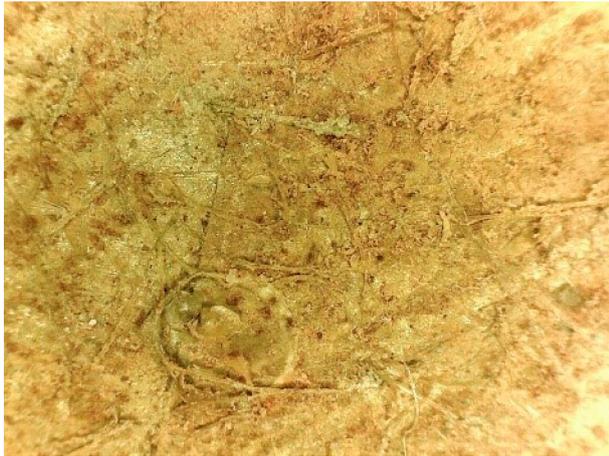
12X18H10T



HC5-T

Рис. 7. Микрофотографии поверхности сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T перед испытаниями (контроль) x150

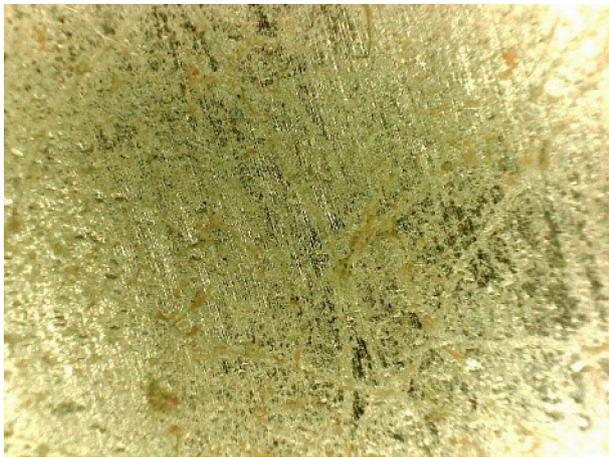
Fig. 7. Micrographs of the surface of 08Ch13, 12Ch18N10T and NS5-T steels before testing (control) x150



08X13 (a)



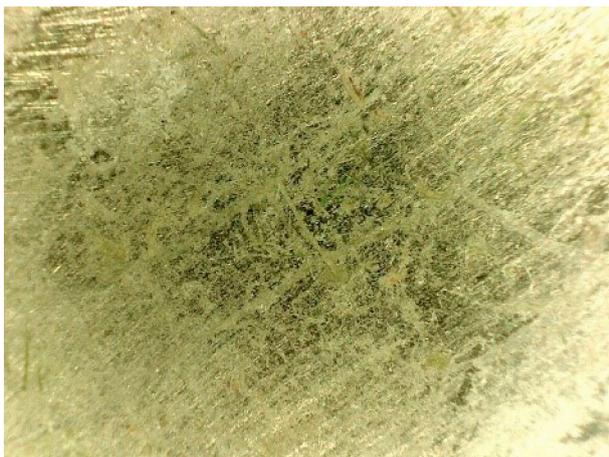
08X13 (b)



12X18H10T (a)



12X18H10T (b)



HC5-T (a)



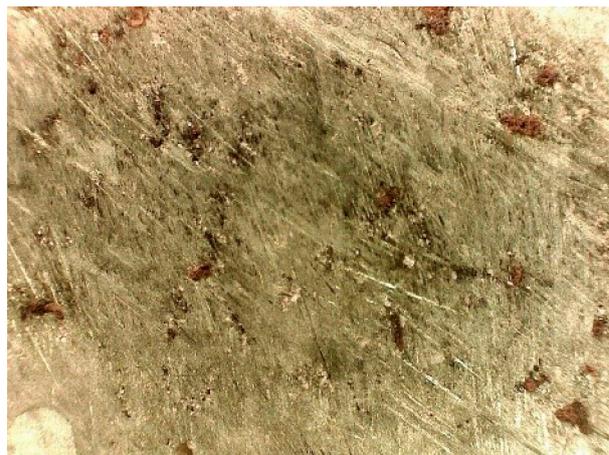
HC5-T (b)

Рис. 8. Микрофотографии поверхности сталей 08X13,12X18H10T и HC5-T после 10 сут выдержки в морской воде (a) и травления (b) (x150)

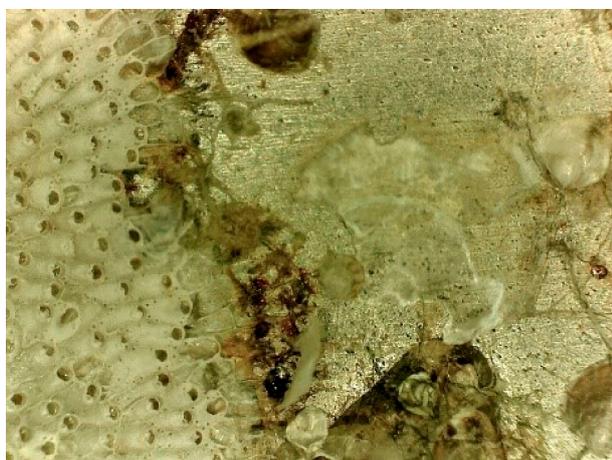
Fig. 8. Micrographs of the surface of 08Kh13,12Kh18H10T and NS5-T steels after 10 days of seawater exposure (a) and etching (b) (x150)



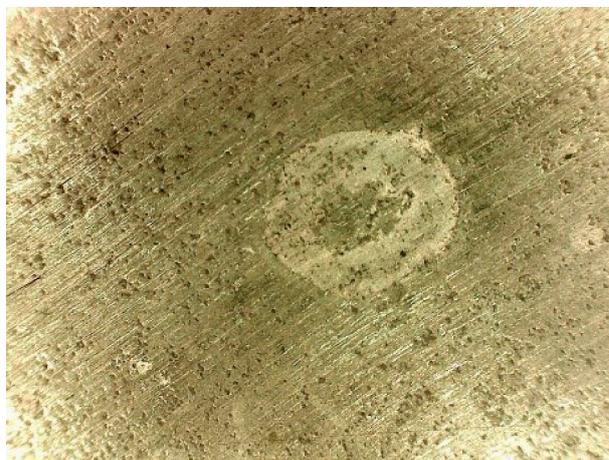
08X13 (a)



08X13 (b)



12X18H10T (a)



12X18H10T (b)



HC5-T (a)



HC5-T (b)

Рис. 9. Микрофотографии поверхности сталей 08X13,12X18H10T и HC5-T после 30 сут выдержки в морской воде (a) и травления (b) (x150)

Fig. 9. Micrographs of the surface of 08Kh13,12Kh18H10T and NS5-T steels after 30 days of seawater exposure (a) and etching (b) (x150) (x150)

Таблица. 3. Количество и диаметр питтингов на сталях после экспозиции в морской воде по данным микроскопии (x150)

Table. 3. The number and diameter of pittings on steels after exposure in seawater according to microscopy data (x150)

Время экспозиции, ч / Exposure time, h	08X13 */		12X18H10T**/		НС5-Т***/	
	N , пит/см ² N , pit/cm ²	d , мм	N , пит/см ² N , pit/cm ²	d , мм	N , пит/см ² N , pit/cm ²	d , мм
240	80	0,03...0,2	300	0,01...0,03	30	0,05...0,06
480	150	0,03...0,3	400	0,02...0,05	45	0,05...0,06
720	150	0,05...0,3	450	0,02...0,05	75	0,15...0,2

*/ Интенсивная общая коррозия, питтинг, язвы / Intense general corrosion, pitting, ulcers

**/ Интенсивный мелкий питтинг / Intense fine pitting

***/ Поверхностная коррозия пятнами / Surface corrosion in spots

30 сут подвергается также подвергается питтинговой коррозии. Образуются мелкие питтинги диаметром 0,01...0,05 мм в количестве около 300 пит/см².

Наиболее высокой питтингостойкостью характеризуется сталь НС5-Т, на которой наблюдается образование тонких пятен продуктов коррозии диаметром 0,05...0,2 мм и наименьший питтинг (30...75 пит/см²).

Определение потенциала и скорости коррозии углеродистых и нержавеющей сталей

При исследовании зависимостей величин потенциала коррозии ($E_{кор}$) сталей 30ХГСА, 08кп и Ст3 от времени испытаний в морской воде было установлено, что в начале испытаний $E_{кор}$ углеродистых сталей (рис. 10) сдвигается в отрицательную сторону и через 10...12 ч стабилизируется на постоянном уровне. Установившееся значение $E_{кор}$ через 24 ч для трех испытанных углеродистых сталей было практически одинаково, – 670±5 мВ (х.с.э).

Величины $E_{кор}$ коррозионностойких сталей 08X13, 12X18H10T и НС5-Т в течение 1 сут выдержки в морской воде при 30 °С, напротив, сдвигаются в положительную сторону вследствие пассивации поверхности и далее стабилизируются (рис. 11). При этом, $E_{кор}$ стали 08X13 в первые 30 мин незначительно сдвигаются в отрицательную сторо-

ну, после 10 ч экспозиции стабилизируется и составляет (-53,8± 4,8) мВ, величины $E_{кор}$ стали 12X18H10T после 10 ч экспозиции примерно на 5 мВ более положительны и составляют (-48,04± 5,2) мВ, стали НС5-Т – положительнее на 12 мВ, (-41± 4,9) мВ. Разница величин $E_{кор}$ невелика, однако, можно предположить, что сталь 08X13 будет менее стойкой в морской среде, чем стали 12X18H10T и НС5-Т.

Далее на морском стенде с помощью вышеописанных трехэлектродных датчиков, коррозиметра «Эксперт-004» и коммутатора «Эксперт-004», а также гравиметрии проводились измерения скорости общей и питтинговой коррозии углеродистых сталей. Результаты приведены на рис. 12 и в табл. 4.

K_n углеродистых сталей в начале экспозиции имеют высокие значения и далее снижаются до стабилизации через 1...2 сут. После этого K_n сталей имеют близкие значения – 42...51 мкм/ч по данным ЛПС. Величины показателя питтинговой коррозии (P) углеродистых сталей также снижается с более высоких значений в начале выдержки, однако, они меньше K_n примерно в 5...10 раз. Это свидетельствует о протекании преимущественно равномерной коррозии углеродистых сталей в морской воде.

В табл. 4 приведены средние значения K_n и P углеродистых сталей за 240 ч экспозиции в морской воде, полученные соответ-

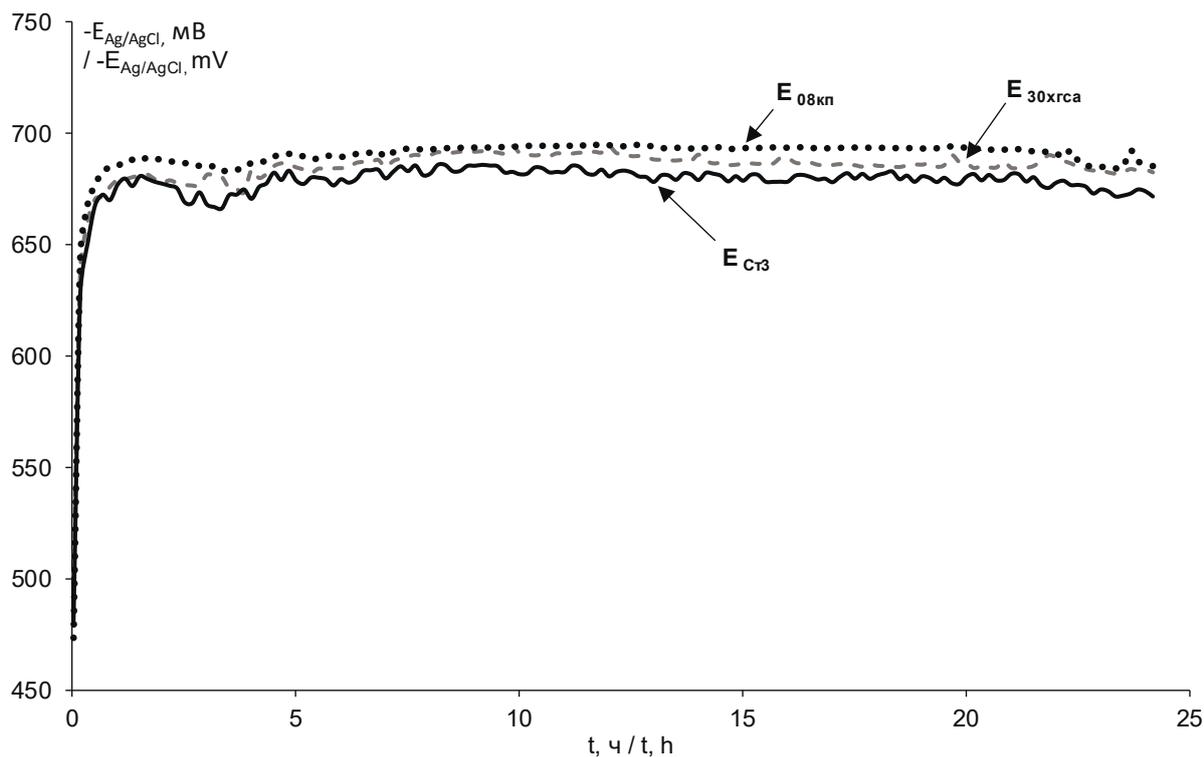


Рис. 10. Зависимости $E_{кор}$ от времени выдержки для углеродистых сталей 08kp, 30ХГСА и Ст3 в морской воде

Fig. 10. E_{cor} values dependences on the exposure time for carbon steels 08kp, 30KhGSA and St3 in seawater

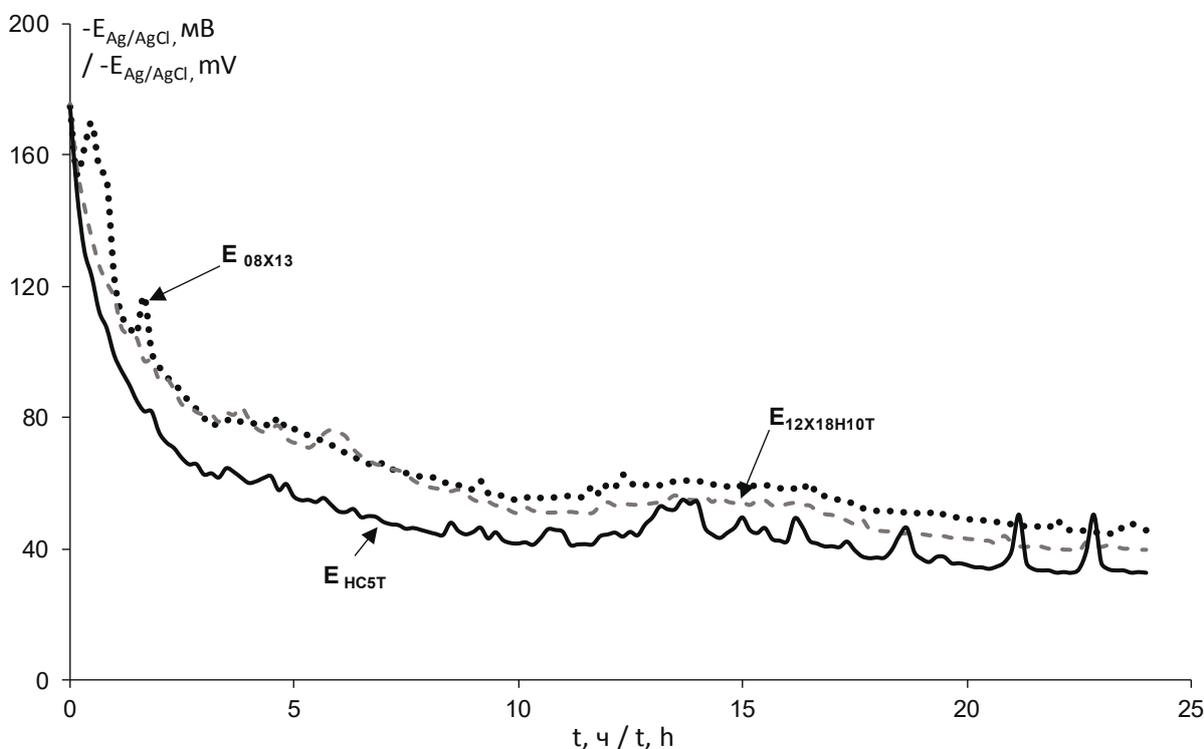


Рис. 11. Зависимости $E_{кор}$ для сталей 08Х13, 12Х18Н10Т и НС5-Т от времени выдержки в морской воде

Fig. 11. E_{cor} values dependences for steels 08Kh13, 12Kh18N10T and NS5-T on the exposure time in seawater

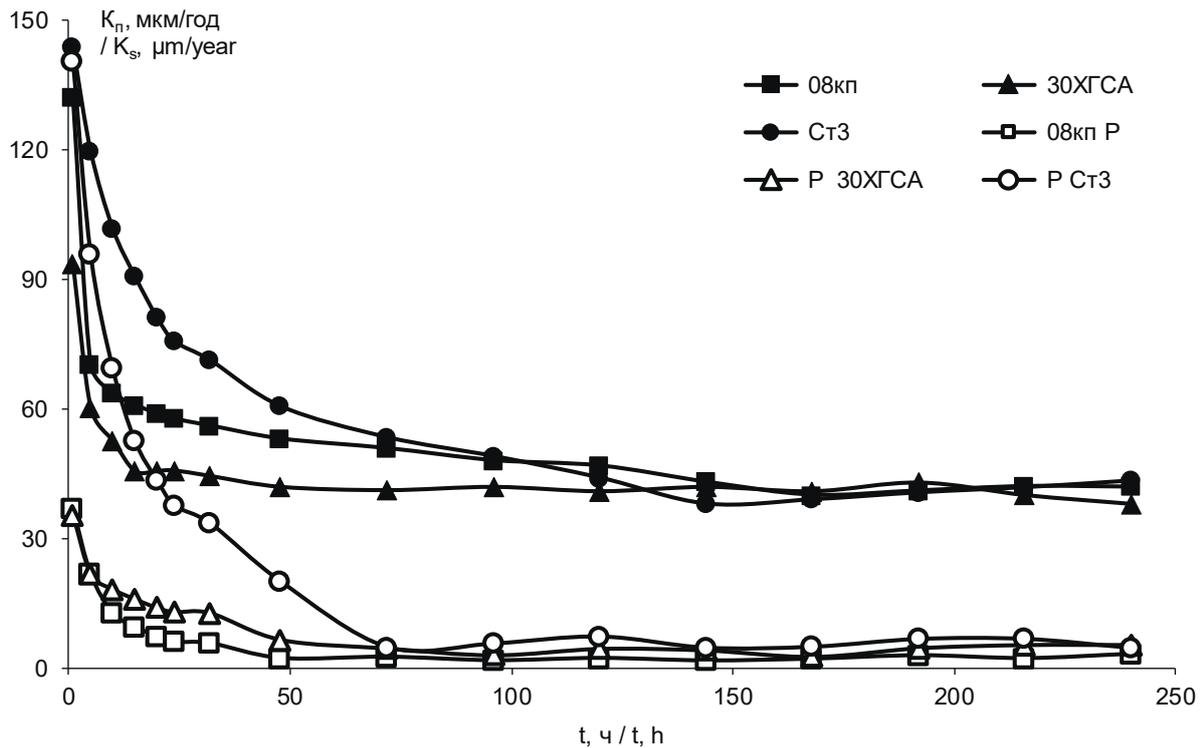


Рис. 12. Зависимости скорости общей (K_n) и питтинговой (P) коррозии сталей 08кп, 30ХГСА и Ст3 от продолжительности выдержки в морской воде при полном их погружении (1 м) в морскую воду

Fig. 12. The corrosion rates values of total (K_s) and pitting corrosion (P) of 08kp, 30KhGSA and St3 steels fully immersed (1 m) in seawater

Таблица 4. Средние значения скорости общей (K_n) и питтинговой коррозии (P) сталей 08кп, 30ХГСА и Ст3 в морской воде после 240 ч экспозиции

Table 4. Average values of the rate of total (K_p) and pitting corrosion (P) in seawater after 240 hours of exposure

Показатель коррозии, мкм/год, \pm СТО*/	08X13			12X18H10T			HC5-T		
	K_n	P	K_m	K_n	P	K_m	K_n	P	K_m
	47,2 \pm 5,2	3,52 \pm 1,4	56,26 \pm 6,45	42,28 \pm 4,8	4,95 \pm 1,01	45,65 \pm 5,09	50,86 \pm 6,2	13,3 \pm 4,2	60,34 \pm 7,28
δ , **/	16,03%			7,38%			15,71%		

*/ СТО – стандартное отклонение от среднего значения / standard deviation from the mean

**/ δ – относительное отклонения K_n от K_m , $\delta = (K_n - K_m) * 100 / K_m$, %

/ **/ δ – relative deviation of K_s from K_m , $\delta = (K_s - K_m) * 100 / K_m$, %

ственно, методами ЛПС, АНС и гравиметрии. Наблюдается удовлетворительная корреляция (7...16%) результатов определения методом ЛПС скорости общей коррозии сталей 08кп, 30ХГСА и Ст3 в морской воде с данными гравиметрии при выдержке до 10 сут.

На рис. 13 приведены зависимости скорости общей и питтинговой коррозии нержавеющей сталей от времени экспозиции в морской воде, полученные методами ЛПС и АНС, в табл. 5 – усредненные значения K_n и P , полученные методами ЛПС, АНС и

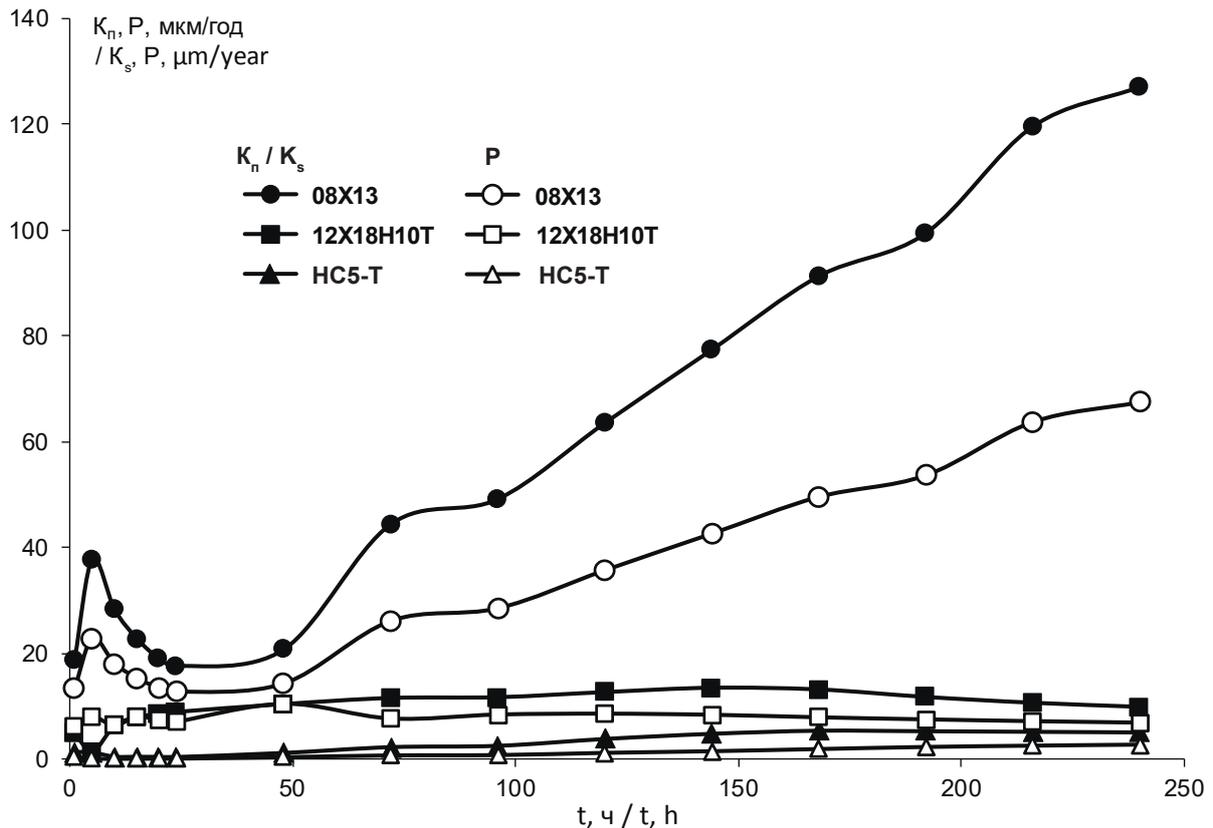


Рис. 13. Зависимости скорости общей (K_n) и питтинговой (P) коррозии сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T при полном погружении (1 м) в морскую воду

Fig. 13. The corrosion rates values of total (K_s) corrosion of 08Ch13, 12Ch18N10T and NS5-T steels fully immersed (1 m) in seawater

Таблица 5. Скорости общей (K_n) и питтинговой коррозии (P) сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T при полном погружении (1 м) в морскую воду

Table 5. The rates values of total (K_s) and pitting corrosion (P) of 08XKh13, 12Kh18N10T and NS5-T steels fully immersed (1 m) in seawater

Показатель коррозии, мкм/год, \pm СТО*/	08X13			12X18H10T			HC5-T		
	K_n	P	K_m	K_n	P	K_m	K_n	P	K_m
	55,76	34,37	45,2	9,43	6,90	11,4	2,65	1,6	3,20
δ , **/	23,3%			17,28%			17,18%		

*/ СТО – стандартное отклонение от среднего значения / standard deviation from the mean

**/ δ – относительное отклонения K_n от K_m , $\delta = (K_n - K_m) * 100 / K_m$, %

/ **/ δ – relative deviation of K_s from K_m , $\delta = (K_s - K_m) * 100 / K_m$, %

гравиметрии при экспозиции до 240 ч.

Из результатов, приведенных на рис.13 следует, что скорость общей коррозии стали

08X13 с увеличением времени экспозиции возрастает с 18 мкм/год в начале испытаний до 127 мкм/год через 240 ч, показатель



питтинга – с 13 до 67,5 мкм/год. Величины K_n заметно превышают показатель P , т.е. преобладает равномерная коррозия. Величины K_n и P для стали 12X18H10T составляют в среднем за 240 ч соответственно 9,43 и 6,90 мкм/год. Наиболее низкие скорости K_n и P наблюдаются для стали HC5-T – 2,66 и 1,05 мкм/год. Как и в случае углеродистых сталей, наблюдается удовлетворительная корреляция (17...23%) результатов определения методом ЛПС скорости общей коррозии сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T в морской воде с данными гравиметрии при выдержке до 10 сут.

Выводы

1. Определялись скорости коррозии сталей в морской среде тропиков методами линейного поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии и гравиметрии, а также дополнительные мероприятия по обеспечению работоспособности комплекса в зоне брызг на морском стенде до 83 сут.

2. Применение электрохимических методик с использованием автоматического коррозиметра «Эксперт-004» обеспечивает получение адекватных результатов определения K_n и P углеродистых и нержавеющей сталей в морской воде тропиков в сравнении с гравиметрией.

3. По данным исследования, за 10 сут погружения в тропическую морскую воду скорость общей коррозии стали 08X13 весьма высока (45,2 мкм/ч, стойкий материал по ГОСТ 13819-68, 4-5 балл), стали 12X18H10T – в 4 раза меньше, 11,4 мкм/ч, 4-ый балл) и HC5-T-наиболее низкая, 3,2 мкм/ч, коррозия последних имеет локальный характер, причем для стали 12X18H10T характерна незначительная питтинговая коррозия,

для стали HC5-T – незначительная коррозия пятнами, весьма стойкая, 2 балл. Биообрастание стали 08X13 заметно выше, чем сталей 12X18H10T и HC5-T.

Литература

1. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. – М.: Т-во научных изданий КМК, 2007. – 152 с.

2. Brijder Robert, Hagen C.H.M., Cortés Ainhoa, and others. Review of corrosion monitoring and prognostics in offshore wind turbine structures: Current status and feasible approaches. // *Frontiers Energy Research*. – 19 September 2022. – V. 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.9913433>.

3. Ануфриев Н.Г. Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике // *Коррозия: материалы, защита*. – 2012. – №1. – С. 36-43.

References

1. Karpov, V. A., Kovalchuk, Yu. L., Poltarukha, O. P., & Ilyin, I. N. (2007). *An integrated approach to protection against marine fouling and corrosion*, Moscow: Partnership of Scientific Publications KMK. (in Russ.)

2. Brijder R., Hagen, C. H. M., Cortés, A. and others. (September 19, 2022). Review of corrosion monitoring and prognostics in offshore wind turbine structures: Current status and feasible approaches. *Frontiers Energy Research*, 10. doi:10.3389/fenrg.2022.9913433

3. Anufriev, N.G. (2012). New possibilities for using the linear polarization resistance method in corrosion research and practice. *Corrosion: materials, protection*, (1), 36-43. (in Russ.)

Информация об авторах

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

Кузенков Юрий Александрович, к.х.н., с.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

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

Yuri A. Kuzenkov, Ph.D. in Chemistry, senior researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation



КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-4>

Анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AIV0.1, легированного литием в среде раствора NaCl

И.Н. Ганиев✉, Д.Ч. Курбонов, Х.М. Ходжаназаров, Дж.Х. Джайлоев

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

e-mail: ganiev48@mail.ru

Аннотация. Потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2мВ/с исследовано коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава AIV0.1, легированного литием, в среде раствора NaCl. Зависимость изменения потенциала свободной коррозии от времени для исходного сплава AIV0.1 и сплавов с литием показывают смещение потенциала в область положительных значений. Отмечено, что рост концентрации лития приводит к смещению потенциалов свободной коррозии, репассивации и питтингообразования в область положительных значений.

С увеличением концентрации хлорид – иона в растворе NaCl наблюдается смещение в отрицательную область значений электрохимических потенциалов алюминиевого проводникового сплава AIV0.1 с добавками лития. Рост концентрации хлорид – иона способствует росту скорости коррозии сплавов независимо от их состава. Показано, что добавка лития уменьшает скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AIV0.1 на 8...13% в среде раствора NaCl.

Ключевые слова: алюминиевый проводниковый сплав AIV0.1, литий, потенциостатический метод; раствор NaCl, потенциал коррозии, потенциал питтингообразования, скорость коррозии

Для цитирования: Ганиев И.Н, Курбонов Д.Ч., Ходжаназаров Х.М., Джайлоев Дж.Х. Анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AIV0.1, легированного литием в среде раствора NaCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 2. – С. 41-49. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-4>

Статья получена 02.04.2024. Принята к публикации 22.05.2024. Опубликовано 01.06.2024.

Anodic Behavior of Aluminum Conductor Alloy AIV0.1 Doped with Lithium in a NaCl Solution Environment

**Izatullo N. Ganiev✉, Dalerjon Ch. Kurbonov,
Khayrullo M. Khojanazarov, Jamshed H. Jayloev**

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

e-mail: ganiev48@mail.ru

Abstract. The corrosion-electrochemical behavior of the lithium-doped aluminum conductor alloy AIV0.1 in a NaCl solution was studied using the potentiostatic method at a potential sweep rate of 2 mV/s. The dependence of the change in the free corrosion potential on time for the original AIV0.1 alloy and alloys with lithium show a shift of the potential towards positive values. It is noted that an increase in lithium concentration leads to a shift in the potentials of free corrosion, repassivation and pitting to the region of positive values.

With an increase in the concentration of chloride ion in the NaCl solution, a shift to the negative region is observed in the values of the electrochemical potentials of the aluminum conductor alloy AIV0.1 with lithium additives. An increase in the concentration of chloride ion contributes to an increase in the corrosion rate of alloys, regardless of their composition. It has been shown that the addition of lithium reduces the corrosion rate of the aluminum conductor alloy AIV0.1 by 8...13% in a NaCl solution.

Keywords: aluminum conductor alloy AIV0.1, lithium, potentiostatic method, NaCl solution, corrosion potential, pitting potential, corrosion rate

For citation: Ganiev, I. N, Kurbonov, D. Ch., Khojanazarov, Kh. M., & Jayloev, J. H. (2024). Anodic Behavior of Aluminum Conductor Alloy AIV0.1 Doped with Lithium in a NaCl Solution Environment. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29 (2), 41-49. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-4>

Received 02 April, 2024. Accepted for publication May 23, 2024. Published June 01, 2024.

Введение

Алюминий — один из лучших проводников, область применения которого постоянно расширяется. Он имеет небольшой вес, низкую стоимость и доступность по всему миру, что делает его идеальным для многих электрических применений [1].

Алюминий является одним из двух коммерчески используемых проводников, помимо меди. Несмотря на то, что он немного менее проводящий, чем медь, его легкий вес делает его чрезвычайно полезным во многих отраслях промышленности, от автомобилей до электросетей [2].

Проводимость алюминия настолько высока, что простая алюминиевая фольга может выступать в качестве электрического проводника. Однако проводимость фольги будет намного меньше, чем у проволоки или чистого алюминия [3].

Это связано с тем, что особенности поверхности алюминия влияют на его проводимость. Покраска, покрытие или анодирование могут значительно снизить проводимость. Поэтому следует подумать об окончательном применении алюминиевого изделия, прежде чем рассматривать какую-либо обработку поверхности [4, 5].

Проводниковый алюминий наиболее широко используется для обмоточных, монтажных, установочных проводов, линий электропередач, кабельных жил. Низкая плотность алюминия является его основным преимуществом: при одинаковом сопротивлении алюминиевый провод в два раза легче медного, хотя его сечение примерно в 1,6 раза больше. Алюминиевые провода можно применять неизолированными, благодаря наличию на поверхности металла тонкой и прочной оксидной пленки Al_2O_3 , защищающей от коррозии и обладающей значительным электрическим сопротивлением [6, 7].

Ванадий вводят в сплавы с помощью легатур, которые получают двумя основными способами: сплавлением чистых компонентов и восстановлением легирующего металла из его соединений. Создание сверхлёгких материалов с высокой удельной прочностью и повышенной пластичностью является в настоящее время одной из основных задач науки, обусловленной развитием современной техники [8, 9].

В этой связи большой интерес представляют алюминиевые сплавы, легированные ванадием и литием. Вопрос об использовании лития в качестве легирующего элемента проводниковых лёгких сплавов давно привлекает внимание металлургов. Дополнительное легирование и модифицирование этого класса сплавов щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами и изучение их взаимодействия с основой сплава позволяет создать на их основе новые материалы [10-12].

Материалы и методики исследования

Целью данного сообщения является исследование анодного поведения сплава алюминия с 0,1 масс. % ванадия (AlV0.1), легированного литием в среде раствора $NaCl$, различной концентрации.

Для получения тройных сплавов алюминиевый сплав AlV0.1 нами легировался металлическим литием марки ЛЭ-1 (99,9%Li) в шахтной лабораторной печи типа СШОЛ при температуре 800...850 °С. Содержание лития в исходном сплаве варьировалось в пределах 0,01...0,5%. Из полученных сплавов для исследования электрохимических свойств отливались цилиндрические образцы диаметром 8 мм, длиной 140 мм в графитовую изложницу. Химические анализы компонентов сплавов выполнялись в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТАЛКО».

Для изучения электрохимических свойств сплавов применяли потенциостатический метод исследования, подробно описанный в работах [13-15]. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, в среде раствора $NaCl$. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным — платиновый.

Учитывая то, что на величину потенциала существенно влияет подготовка рабочей поверхности образцов (электрода), измерения потенциала во времени на объектах проводились при двух различных видах обработки.

При механической подготовке поверхности зачищалась наждачной бумагой,

последовательно переходя от крупной к мелкой (№ 2 - 00), а затем промывалась дистиллированной водой, полировалась на влажной фильтровальной бумаге и сушилось на воздухе. По другой методике после механической обработки проводилась химическая обработка электрода, включающая в себя обезжиривание в 10%-ной H_2SO_4 в течение 1 мин., а затем катодную поляризацию в течение 20 мин. при плотности поляризующего тока 2 мА/см^2 , с целью удаления оксидов с поверхности электрода.

При этом было показано, что через определённый промежуток времени потенциал свободной коррозии (бестоковый потенциал) принимает постоянное значение независимо от характера предварительной подготовки электрода.

Поэтому подготовка поверхности электрода нами проводилась первым методом, т.е. механической обработкой при снятии потенциодинамических кривых, также проводилась катодная поляризация поверхности электрода для удаления оксидов с поверхности. Ниже приводится подробная методика снятия поляризационных кривых сплавов в среде раствора $NaCl$ на примере сплава AIV0.1.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала (-1,2 В), в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Наконец, образцы поляризовали снова в положительном направлении, получив анодные поляризационные кривые сплавов. Все четыре потенциодинамические кривые сплава AIV0.1 сняты в среде 3%-ого раствора $NaCl$.

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$-E_{ст.}$ или $E_{св.кор.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

$-E_{р.п.}$ – потенциал репассивации;

$-E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования;

$-E_{кор.}$ – потенциал коррозии;

$-i_{кор.}$ – ток коррозии.

Учитывая, что в нейтральных средах

процесс коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода, расчёт тока коррозии проводили из катодной ветви потенциодинамических кривых, с учётом тафелевской константы, равной 0,12 В. Скорость коррозии K определяли по току коррозии ($i_{кор.}$) по формуле $K = i_{кор.} \cdot k$, где $k = 0,335 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$ – электрохимический эквивалент алюминия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74 в среде раствора 3,0%-ого $NaCl$ (заменителя морской воды) с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава AIV0.1, легированного литием.

Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплавов как в среде 3%-ого раствора $NaCl$ (табл.), так и в средах 0,03% и 0,3%-ого $NaCl$ (рис. 1) характеризуются смещением в положительную область от времени, не зависимо от содержания лития в исходном сплаве. Стабилизация потенциала свободной коррозии происходит через 20 мин. и имеет постоянную величину (рис. 1).

В табл. приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения алюминиевого проводникового сплава AIV0.1, легированного литием, в среде раствора $NaCl$, различной концентрации, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Во всех исследованных средах с ростом концентрации лития наблюдается смещение в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации.

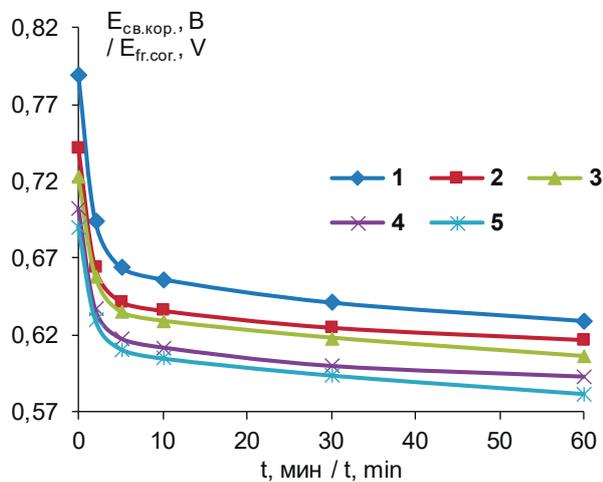
Во всех трёх исследованных средах раствора $NaCl$ добавки лития в сплав AIV0.1 до 0,5 масс.% способствуют снижению скорости коррозии на 8...13% (табл.).

Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AIV0.1 с литием в среде раствора 0,03, 0,3 и 3,0%-ого $NaCl$ представлены на рис. 2. Во всех исследованных средах раствора $NaCl$ добавка лития уменьшает скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AIV0.1. При этом рост концентрации раствора $NaCl$ (хло-

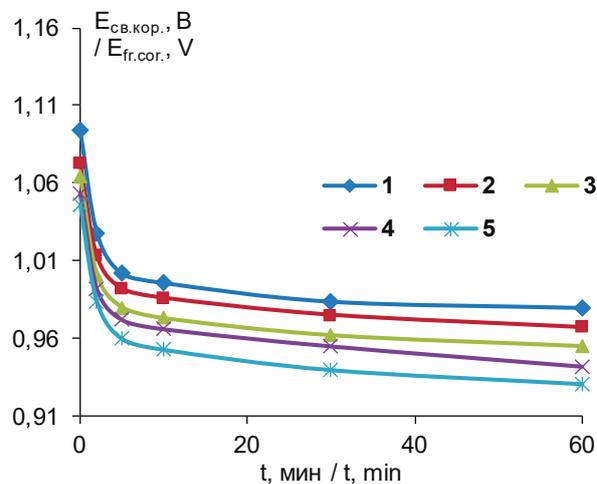
Таблица. Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) алюминиевого проводникового сплава AIV0.1, легированного литием, в среде раствора NaCl

Table. Corrosion-electrochemical characteristics (c.e.c.) of aluminum conductor alloy AIV0.1, lithium alloyed, in NaCl solution

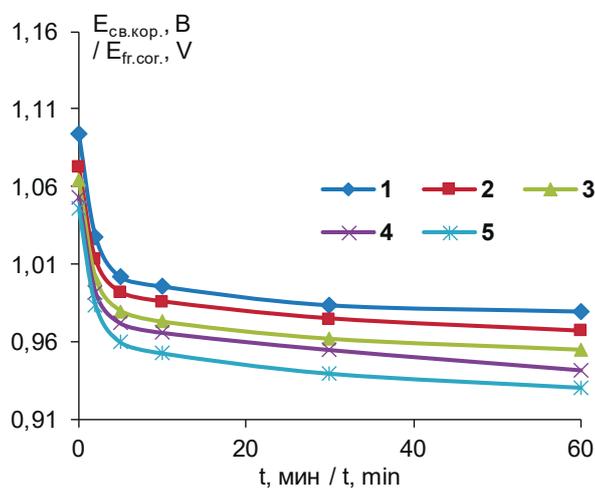
Среда NaCl / NaCl medium	Содержание лития, в сплаве / Lithium content in alloy	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.) / Electrochemical potentials, V (s.c.e.)				Скорость коррозии / Corrosion rate	
		$-E_{кор1}$ / $-E_{cor1}$	$-E_{кор4}$ / $-E_{cor4}$	$-E_{н.о.}$ / $-E_{p.f.}$	$-E_{рн.}$ / $-E_{rp.}$	$i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ² / $i_{cor} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч / $K \cdot 10^3$, г/м ² ·h
масс. % / wt. %							
0,03	0,0	0,629	1,150	0,650	0,760	6,1	20,43
	0,01	0,617	1,139	0,638	0,740	5,9	19,76
	0,05	0,606	1,130	0,630	0,731	5,7	19,09
	0,1	0,593	1,120	0,621	0,722	5,5	18,42
	0,5	0,582	1,111	0,612	0,713	5,3	17,75
0,3	0,0	0,791	1,186	0,740	0,810	8,1	27,13
	0,01	0,778	1,170	0,721	0,796	7,9	26,46
	0,05	0,767	1,160	0,711	0,787	7,7	25,79
	0,1	0,755	1,150	0,702	0,777	7,5	25,12
	0,5	0,742	1,140	0,693	0,768	7,3	24,45
3,0	0,0	0,980	1,210	0,850	0,940	9,8	32,83
	0,01	0,967	1,190	0,830	0,921	9,6	32,16
	0,05	0,955	1,179	0,821	0,912	9,4	31,49
	0,1	0,942	1,170	0,811	0,901	9,2	30,82
	0,5	0,931	1,159	0,802	0,892	9,0	30,15



a



b



c

Рис. 1. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В), алюминиевого проводникового сплава AIV0.1 (1), содержащего литий, масс. %: 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), в среде раствора 0,03% (a), 0,3% (b) и 3,0% (c) NaCl

Fig. 1. Time dependence of the potential of free corrosion ($-E_{free.cor.}$, V) of the aluminum conductor alloy AIV0.1 (1), containing lithium, wt. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), in a solution environment of 0.03% (a), 0.3% (b), and 3.0% (c) NaCl

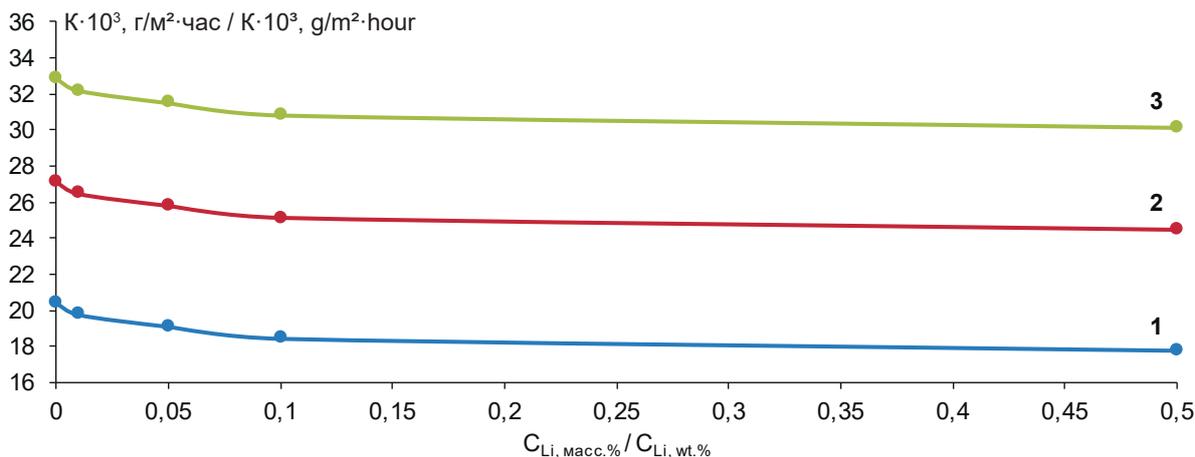


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AIV0.1 от концентрации лития, в среде раствора 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%(3) NaCl

Fig. 2. Dependence of the corrosion rate of the aluminum conductor alloy AIV0.1 on the lithium concentration, in a solution environment of 0.03%(1); 0.3%(2) and 3.0%(3) NaCl

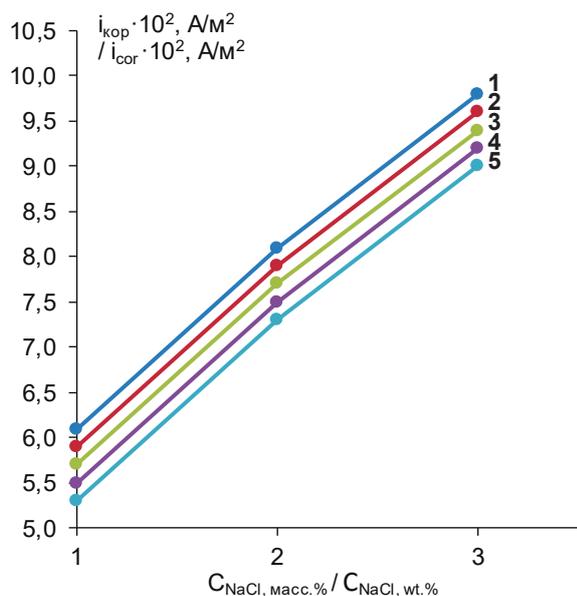


Рис. 3. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AIV0.1(1) с литием, масс.%, 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5) от концентрации раствора NaCl

Fig. 3. Dependence of the corrosion current density of the aluminum conductor alloy AIV0.1(1) with lithium, wt.%, 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) on the concentration of NaCl solution

рид-иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов (рис. 3). Скорость коррозии и плотность тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AIV0.1 имеют минимальное значение при концентрации 0,5 масс.% лития.

С ростом концентрации лития потенциалы свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$) смещаются в положительную область значений, а плотность тока коррозии сплавов уменьшается. Указанные изменения сопровождаются сдвигом в область положительных значений анодных ветвей потенциодинамических кривых исходного сплава, легированного литием, по сравнению с исходным сплавом.

Заключение

Экспериментальные результаты исследуемых сплавов показывают неравномерную адсорбцию хлорид-ионов при достижении потенциала пробоя. Кинетика пробоя пленки при этом определяется концентрацией хлоридов, толщиной пленки и электродным потенциалом.

Основным фактором, влияющим на рост скорости возникновения питтинга является рост напряженности электрического поля в оксидных плёнках. Галоиды, абсорбируясь на определённых участках оксидной плёнки, резко изменяют ее электрофизические

свойства, делают ее ионным проводником. Последнее способствует уменьшению толщины оксида на участках и обуславливает повышение напряженности электрического поля, что приводит к дальнейшему увеличению адсорбции галоидных анионов, т.е. к еще большему ускорению коррозионного процесса и развития питтинга.

Применительно к алюминиевому проводниковому сплаву AlV0.1, легированному литием, следует отметить, что с ростом концентрации хлорид-иона в 10 и 100 раз наблюдается смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область. Это, в целом, отрицательно влияет на коррозионную стойкость сплавов (табл.). Рост концентрации хлорид-иона и смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область приводит к росту скорости анодной коррозии от 17,75 г/м²-час для сплава AlV0.1 с 0,5 масс.% литием, в среде раствора 0,03%-ого NaCl до 30,15 г/м²-час, в среде раствора 3,0%-ого NaCl.

Добавка лития несколько смещает в положительную область потенциал питтингообразования сплавов, что, в целом, способствует уменьшению скорости коррозии исходного сплава на 8...13%, т.е. повышает устойчивость исходного сплава к питтинговой коррозии.

Литература

1. Еремеев Н.В., Петров А.П., Тарарышкин В.И., Еремеев В.В. Концепция развития технологии получения проводниковых алюминиевых сплавов // Технология машиностроения. – 2011. – № 8. – С. 5-10.
2. Белов Н.А. Проводниковые алюминиевые сплавы с повышенной прочностью и термостойкостью // В сборнике: Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. Под редакцией В.В. Рубаника. – 2017. – С. 9-11.
3. Байдин Н.Г., Филатов Ю.А., Снегирева Л.А., Силис М.И., Никитина М.А. Исследование и разработка алюминиевого сплава с повышенной электропроводимостью на основе системы Al-Sc-Zr // Технология легких сплавов. – 2017. – № 2. – С. 12-15.
4. Телешов В.В., Захаров В.В., Запольская В.В. Развитие алюминиевых сплавов для термостойких проводов с повышенной

прочностью и высокой удельной электропроводимостью // Технология легких сплавов. – 2018. – № 1. – С. 15-26.

5. Короткова Н.О., Белов Н.А., Авксентьева Н.Н., Аксенов А.А. Влияние добавки кальция на фазовый состав и физико-механические свойства проводникового сплава Al-0.5% Fe-0.2% Si-0.2% Zr-0.1% Sc // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121, № 1. – С. 105-112.

6. Васильев Е.Б., Ленская Е.В. Тенденции развития кабельной промышленности в странах Юго-Восточной Азии (Заседание Генеральной Ассамблеи AWCCA 2020) // Кабели и провода. – 2021. – № 1 (387). – С. 35-43.

7. Семенов А.В. Свойства материалов, применяемых в производстве электропроводки // Проблемы науки. – 2021. – № 6 (65). – С. 28-31.

8. Гречников Ф.В., Демьяненко Е.Г., Попов И.П. Разработка технологии получения алюминиевых сплавов высокой прочности и электропроводности // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2014. – № 6. – С. 17-21.

9. Исмаилов Н.Ш., Ибрагимов Х.А. Разработка малолегированного алюминиевого сплава для электротехнических изделий // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 1, № 6. – С. 236-240.

10. Васина М.А. История получения и применения алюминия и его сплавов // Вопросы истории естествознания и техники. – 2020. – Т. 41, № 3. – С. 560-575.

11. Никитин К.В., Никитин В.И., Гольцов К.А., Борисов С.В. Применение электротехнических отходов в производстве алюминиевых и медных сплавов // Литейщик России. – 2010. – № 7. – С. 40-43.

12. Сидельников С.Б., Рааб Г.И., Мурашкин М.Ю., Трифоненков Л.П., Беспалов В.М. Исследование влияния интенсивной пластической деформации на структуру и физико-механические свойства полуфабрикатов электротехнического назначения из алюминиевых сплавов с переходными и редкоземельными металлами // Моделирование и развитие процессов ОМД. – 2014. – № 20. – С. 12-21.

13. Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И., Ходжаназаров Х.М., Холов Е.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.

14. Ганиев И.Н., Абулаков А.П., Джайлов Д.Х., Алиев Ф.А., Рашидов А.Р. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с оловом в среде электролита NaCl // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2019. – Т. 22, № 2. – С. 128-134.

15. Ганиев И.Н., Алиев Ф.А., Одиназода Х.О., Сафаров А.М., Усмонов Р. Коррозия алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) легированного индием // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2020. – Т. 23, № 2. – С. 151-161.

References

1. Ereemeev, N. V., Petrov, A. P., Tararyshkin, V. I., & Ereemeev, V. V. (2011). Concept of development of technology for obtaining conductive aluminum alloys. *Technology of Mechanical Engineering*, (8), 5-10. (in Russ.)

2. Belov, N. A. (2017). Conductive aluminum alloys with increased strength and heat resistance. In the collection: *Promising materials and technologies*. Materials of the international symposium. In 2 parts. Edited by V.V. Rubanik, 9-11. (in Russ.)

3. Baydin, N. G., Filatov, Yu. A., Snegireva, L. A., Silis, M. I., & Nikitina, M. A. (2017). Study and development of an aluminum alloy with increased electrical conductivity based on the Al-Sc-Zr system. *Technology of Light Alloys*, (2), 12-15. (in Russ.)

4. Teleshov, V. V., Zakharov, V. V., & Zapolskaya, V. V. (2018). Development of aluminum alloys for heat-resistant conductors with increased strength and high specific electrical conductivity. *Technology of Light Alloys*, (1), 15-26. (in Russ.)

5. Korotkova, N. O., Belov, N. A., Avksenteva, N. N., & Aksenov, A. A. (2020). Influence of calcium addition on the phase composition and physico-mechanical properties of the conductor alloy Al-0.5% Fe-0.2% Si-0.2% Zr-0.1% Sc. *Physics of Metals and Metallography*, 121(1), 105-112. (in Russ.)

6. Vasiliev, E. B., Lenskaya, E. V. (2021). Trends in the development of the cable industry

in Southeast Asian countries (Meeting of the General Assembly of AWCCA 2020). *Cables and Wires*, 1 (387), 35-43. (in Russ.)

7. Semenov, A. V. (2021). Properties of materials used in the production of electrical wiring. *Problems of Science*, 6(65), 28-31. (in Russ.)

8. Grechnikov, F. V., Demianenko, E. G., & Popov, I. P. (2014). Development of technology for obtaining high-strength and conductive aluminum alloys. Proceedings of Higher Educational Institutions. *Non-Ferrous Metallurgy*, (60), 17-21. (in Russ.)

9. Ismailov, N. Sh., Ibragimov, Kh. A. (2017). Development of low-alloy aluminum alloy for electrical products. *Achievements of Modern Science*, 1(6), 236-240. (in Russ.)

10. Vasina, M. A. (2020). History of obtaining and application of aluminum and its alloys. *Questions of the History of Natural Science and Technology*, 41(3), 560-575. (in Russ.)

11. Nikitin, K. V., Nikitin, V. I., Goltsov, K. A., & Borisov, S. V. (2010). Use of electrical waste in the production of aluminum and copper alloys. *Russian Foundryman*, (7), 40-43. (in Russ.)

12. Sidelnikov, S. B., Raab, G. I., Murashkin, M. Yu., Trifonenkov, L. P., & Bepalov, V. M. (2014). Study of the influence of intensive plastic deformation on the structure and physico-mechanical properties of semi-finished products for electrical purposes made of aluminum alloys with transition and rare earth metals. *Modeling and Development of PMD Processes*, 20, 12-21. (in Russ.)

13. Ganiev, I. N., Dzhayloev, D. Kh., Ganiva, N. I., Khodjanazarov, Kh. M., Kholov, E. Dzh., & Amonzoda, I. T. (2023). Anodic behavior of the conductive aluminum alloy E-AlMgSi (“aldrey”) with cadmium in a NaCl solution. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 22-29. (in Russ.)

14. Ganiev, I. N., Abulakov, A. P., Dzhayloev, D. Kh., Aliiev, F. A., & Rashidov, A. R. (2019). Corrosion-electrochemical behavior of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (“aldrey”) with tin in an electrolyte solution of NaCl. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 22(2), 128-134. (in Russ.)

15. Ganiev, I. N., Aliiev, F. A., Oadinazoda, Kh. O., Safarov, A. M., Usmonov, R. (2020). Corrosion of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (“aldrey”) alloyed with indium. Proceedings of Higher Educational Institutions. *Materials of Electronic Engineering*, 23(2), 151-161.



Информация об авторах

Ганиев Изатулло Наврузович, академик НАН Таджикистана, д.х.н., профессор, зав. лабораторией, Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Курбонов Далерджон Чилаевич, докторант, Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Ходжаназаров Хайрулло Махмудхонович, к.т.н., с.н.с., Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ, г. Душанбе, Республика Таджикистан

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

Information about authors

Izatullo N. Ganiev, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Head of Laboratory, V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Dalerjon C. Kurbonov, Ph.D. student, V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan

Khayrullo M. Khojanazarov, Ph.D. of Technical Sciences, senior researcher, V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Jamshed H. Jayloev, Ph.D. of Technical Sciences, leading researcher, V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов

Объем издания: 15,25 п.л. (253 стр.)
Стоимость 600 рублей

В монографии обобщены литературные данные и результаты многолетних исследований, выполненных под руководством авторов по вопросам ингибирования коррозии углеродистой стали в сероводородных и углекислотных средах. Значительное внимание уделено разработке критериев защитной эффективности ингибиторов, особенностям кинетики и механизма разрушения стали в присутствии H_2S и CO_2 в

слабокислых и близких к нейтральным минерализованным средам. Анализируется действие большого количества промышленных ингибиторов и лабораторных образцов, в том числе на основе имидазолинов, алифатических, циклических и оксиэтилированных аминов. Рассматривается их защитная эффективность, влияние на кинетику электродных реакций, бактерицидные свойства, и интегральная токсикологическая характеристика, торможение твердофазной диффузии водорода и воздействие на сохраняемость механических свойств стали в сероводородных и углекислотных средах и при совместном присутствии H_2S и CO_2 .



Электролит меднения на основе комплексов оксиэтилендифосфоновой кислоты

А.Г. Холодкова[✉], А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

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

e-mail: annaholodkova95@icloud.com

Аннотация. В настоящее время для электрохимического осаждения медных покрытий существуют различные электролиты, из которых наиболее применимыми в промышленности для непосредственного покрытия стали являются цианидные электролиты. Очевидно, использование цианидных электролитов является нежелательным ввиду их высокой токсичности, а в ряде стран, в том числе и в Российской Федерации, были установлены нормативы, запрещающие или строго регулирующие применение цианидов в различных технологических процессах.

В рамках данной исследовательской работы были получены результаты, касающиеся разработки альтернативного щелочного электролита меднения, основанного на оксиэтилендифосфоновой кислоте, с целью замены токсичных цианидных растворов. Проведенные исследования показали, что предлагаемый электролит на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты способен обеспечить получение медных покрытий, обладающих не только высоким качеством, но и прочностью сцепления с основой из стали.

Эти результаты открывают новые перспективы в области разработки безопасных и эффективных альтернатив цианидным электролитам в процессах электроосаждения медных покрытий, способствуя снижению экологической нагрузки и повышению безопасности технологических процессов в промышленности.

Ключевые слова: электроосаждение меди, оксиэтилендифосфоновая кислота, щелочной электролит, бесцианидный электролит

Для цитирования: Холодкова А.Г., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Электролит меднения на основе комплексов оксиэтилендифосфоновой кислоты // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 2. – С. 50-58. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-5>

Статья получена 18.03.2024. Принята к публикации 27.04.2024. Опубликовано 01.06.2024.

Конфликт интересов. Абрашов А.А. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2018 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Copper Plating Electrolyte Based on Oxyethylene Diphosphonic Acid Complexes

Anna G. Kholodkova[✉], Alexey A. Abrashov, Nelya S. Grigoryan, Tigran A. Vahramyan

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miuskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

e-mail: annaholodkova95@icloud.com

Abstract. Currently, there are various electrolytes for the electrochemical deposition of copper coatings. The most used of them in industry for direct coating of steel are cyanide electrolytes. Obviously, the use of cyanide electrolytes is undesirable due to their high toxicity. In a number of countries, including the Russian Federation, standards have been established that prohibit or strictly regulate the use of cyanides in various technological processes. This study's outcomes are connected with the development of an alternative alkaline copper plating electrolyte based on hydroxyethylidene diphosphonic acid to replace toxic cyanide solutions.

The study has shown that the proposed electrolyte based on hydroxyethylidene diphosphonic acid is capable of ensuring to obtain copper coatings that are not only of high quality but also demonstrate adhesion strength to the steel base.

These results open up new vistas for the development of safe and effective alternatives to cyanide electrolytes in electrodeposition processes of copper coatings, helping to reduce the environmental load and improve the

safety of technological processes in industry.

Keywords: copper electroplating, hydroxyethylidene diphosphonic acid, alkaline electrolyte, cyanide-free electrolyte

For citation: Kholodkova, A. G., Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., & Vahramyan, T. A. (2024). Copper plating electrolyte based on oxyethylene diphosphonic acid complexes. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29 (1), 50-58. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-5>

Received March 18, 2024. Accepted for publication April 30, 2024. Published June 01, 2024.

Conflict of interest. Abrashov A.A. has been a member of the editorial board of the journal "Theory and Practice of Corrosion Protection" since 2018, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Медные покрытия широко применяются как в качестве самостоятельных покрытий, так и как подслоя для нанесения других гальванических покрытий.

Электролиты, используемые для формирования медных покрытий, принято классифицировать на простые и сложные (комплексные). Несмотря на ряд преимуществ кислых электролитов, они не позволяют непосредственно осаждать медное покрытие на стальную основу. Наиболее применимыми в промышленности электролитами для покрытия стали являются цианидные электролиты меднения, они характеризуются высокой рассеивающей способностью, кроме того, ионы меди в вышеуказанных электролитах связаны в прочные комплексы, вследствие чего контактное выделение меди не наблюдается, позволяя получать покрытия, хорошо сцепленные со сталью. Однако использование цианидных электролитов нежелательно вследствие высокой токсичности [1].

В качестве замены цианидным электролитам было предложено достаточно большое количество различных электролитов с менее токсичными комплексообразователями меди: пирофосфат, цитрат, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), глицерин, фосфорсодержащие органические кислоты и др. [2]. Несмотря на потенциальные преимущества, данные электролиты не получили широкого распространения в промышленности. Согласно литературным источникам, пирофосфатный электролит, который считался наиболее перспективным, не обеспечивает прочного сцепления медного покрытия со стальной подложкой [1], этилендиаминовые электролиты, как было установлено ранее, достаточно токсичные, а большое количество предложен-

ных комплексных электролитов не обеспечивают необходимыми технологическими свойствами.

В связи с этим остается актуальной необходимость в разработке малотоксичных электролитов, позволяющих получать медные покрытия на стали с хорошей адгезией.

Из литературных источников известно о возможности применения для электроосаждения меди растворов на базе фосфорорганических кислот в качестве комплексообразователей [3, 4]. Согласно [5], константы устойчивости меди с пирофосфатами и оксиэтилендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) в щелочной среде ($pH \sim 8...9$) близки по значению. Однако при определенных значениях pH и соотношении ионов меди с ОЭДФ может наблюдаться отсутствие контактного выделения меди на стали, что, возможно, связано с образованием адсорбционной пленки, как это было показано в исследовании [6], которое заключалось в анализе поведения углеродистой стали при взаимодействии с раствором нитрилометилфосфоновой кислоты, являющейся соединением, аналогичным оксиэтилендифосфоновой кислоте. Результаты работы свидетельствуют о том, что процесс ингибирования контактного осаждения меди на поверхности стали осуществляется за счет формирования пассивирующих адсорбционных слоев. Образование этих слоев происходит посредством электрофильного замещения ионов меди ионами железа, которые формируются при коррозии стали в растворе. Кроме того, исследование подтверждает, что пассивирующие слои включают соединения одно- и двухвалентной меди, железа, фосфора и калия. Вероятно, аналогичные процессы будут наблюдаться при взаимодействии раствора оксиэтилендифосфоновой кислоты с углеродистой сталью. В связи

с чем нами была предпринята попытка более детально исследовать процесс электроосаждения меди из электролита, где ионы меди связаны с оксиэтилендифосфоновым лигандом.

Методики экспериментов

Для приготовления электролита меднения применялись химические реактивы марок «ч», «чда» и дистиллированная вода.

Все эксперименты проводились при концентрации меди, установленной в ходе предыдущих исследований, равной 0,1 М в пересчете на металл [7]. Такая концентрация была выбрана, поскольку для эффективно связывания меди требуется достаточное количество комплексообразователя, а при более высоких концентрациях медь выпадает в осадок в виде труднорастворимых соединений.

Эксперименты проводились при перемешивании растворов на магнитной мешалке Intelli-Stirrer MSH-300 со скоростью вращения 750 об/мин.

Предварительные исследования для выявления диапазона плотностей тока получения качественных осадков проводились при помощи угловой ячейки Хулла объемом 250 мл в течение 15 минут при силе тока 0,5 А.

Электроосаждение покрытий осуществлялось на образцы из углеродистой стали марки 08пс размером 2,5×2,0 см в ячейке объемом 250 мл. Диапазон плотностей тока составлял от 0,1 А/дм² до 2,5 А/дм². В качестве растворимого анода использовали медные пластины марки М1. Перед нанесением покрытия стальную поверхность обезжиривали венской известью, травили в 10%-ном растворе серной кислоты. После каждой операции подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой.

Определялся выход по току путем гравиметрического анализа в ходе электролиза, проведенного в ячейке объемом 250 мл. В качестве катодов использовались образцы стали 08пс, а в качестве анодов – медь марки М1. Образцы взвешивались до и после электролиза на аналитических весах серии GR-200 (A&D) с точностью до 0,1 мг. Выход по току рассчитывали по формуле:

$$BT = (\Delta m_{Cu} \cdot 100) / (I \cdot q_{Cu} \cdot t)$$

где Δm_{Cu} – изменение массы после электроосаждения, г;

I – сила тока, А;

q_{Cu} – электрохимический эквивалент меди, г/(А·ч);

t – время, затраченное на электроосаждение, ч.

Морфологию поверхности оценивали с помощью металлографического микроскопа METAM PB-21.

Определение блеска медных покрытий проводили с помощью блескомера Elcometer 480 при различных толщинах (5, 10 и 15 мкм) и плотностях тока (0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 А/дм²). Прочность сцепления медных покрытий толщиной 10 мкм со стальной подложкой определялась методом нанесения сетки царапин ГОСТ 9.302-88 (метод рисок). Рассеивающая способность определялась с помощью ячейки Херинга-Блюма с внутренними размерами 500×25×50 мм.

Толщина пленок определялась эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра SENreasech 4.0 фирмы SENTECH с быстродействующим монохроматором. Толщину формирующейся пленки определяли на стальных образцах марки 08пс. Предварительно стальной образец шлифовали абразивной бумагой Р-2000 и полировали пастой ГОИ №1 до значения шероховатости $R_z \sim 1,4$ мкм, что соответствует 9 классу шероховатости. Непосредственно перед проведением эксперимента образец обезжиривали венской известью и активировали в 10%-ном растворе серной кислоты. Затем образец погружали на 10 минут в исследуемый раствор, содержащий оксиэтилендифосфоновую кислоту и ионы меди, после чего образец промывали дистиллированной водой, высушивали и проводили измерение толщины. В качестве сравнения использовали аналогично подготовленный образец, который не погружали в исследуемый раствор.

С целью измерения шероховатости поверхности осажденных покрытий использовали профилометр Mitutoyo SurfTest SJ-310. Измерения проводили на стальной подложке (08пс), обработанной до достижения ше-

роховатости $R_z \sim 1,4$ мкм, согласно описанной ранее методике. После этого на подготовленную поверхность наносились медные покрытия разной толщины и при различных значениях плотности тока.

Для проведения поляризационных исследований использовали потенциостат IPC-Pro MF. В качестве вспомогательного использовался электрод из меди, электродом сравнения служил хлоридсеребряный. При построении графиков значения потенциала выражали относительно стандартного водородного электрода. Скорость развертки составляла 1 мВ/с в потенциодинамическом режиме.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования было установлено, что в отсутствие механического перемешивания диапазон катодных плотностей тока уменьшается из-за низкой концентрации ионов меди в составе электролита, поэтому все последующие эксперименты проводились при перемешивании.

Было изучено влияние концентрации ОЭДФ при установленной концентрации ионов двухвалентной меди на качество образующихся покрытий в угловой ячейке Хулла. При выборе концентрации меди, равной 0,1 М в пересчёте на металл, были учтены результаты предыдущих исследований, в рамках которых также был определен рабочий диапазон pH от 8,5 до 10,0, при котором получают покрытия наилучшего качества [7]. В результате проведенных экспериментов было выявлено, что при наименьшей концентрации лиганда, составляющей 0,6 М, из электролита осаждаются темные и матовые покрытия во всем исследуемом диапазоне плотностей тока, в то время как увеличение концентрации лиганда до 0,7...0,8 М приводит к формированию светлых мелкокристаллических покрытий. При дальнейшем увеличении концентрации комплексообразователя до 1,0 М рабочий диапазон катодных плотностей тока уменьшается. Таким образом, был установлен состав электролита, содержащий 0,7 М оксиэтилендифосфоновой кислоты и 0,1 М меди, позволяющий получать качественные медные покрытия в диапазоне катодных плотностей тока 0,1...2,5 А/дм², что соот-

ветствует в большинстве случаев рабочим интервалам, используемых для цианидных электролитов меднения.

Значимым параметром электролита меднения является адгезия покрытия, нанесенного на сталь. Установлено, что в изученном электролите при мольном соотношении металл : лиганд, равным 1,0 : 6,1, удается получить покрытия с хорошей адгезией (1 балл при тесте адгезии) в широком диапазоне катодных плотностей тока (от 0,1 до 2,5 А/дм²). Также выявлено, что увеличение температуры процесса электроосаждения до 45 °С не оказывает существенного влияния на адгезию.

Для изучения кинетики разряда меди были получены катодные поляризационные кривые меди (рис. 1). Исследования показали, что в рассматриваемом электролите потенциал медного катода сильно изменяется в отрицательную сторону в диапазоне низких плотностей тока. В пределах рабочего диапазона плотностей тока поляризация составляет от 350 до 1050 мВ, причем увеличение температуры деполаризует процесс, что ожидаемо. Вероятно, высокая поляризация в электролите связана с тем, что на поверхности стали образуется адсорбционная пленка аналогичная той, которая образуется с нитрилотриметилфосфоновой

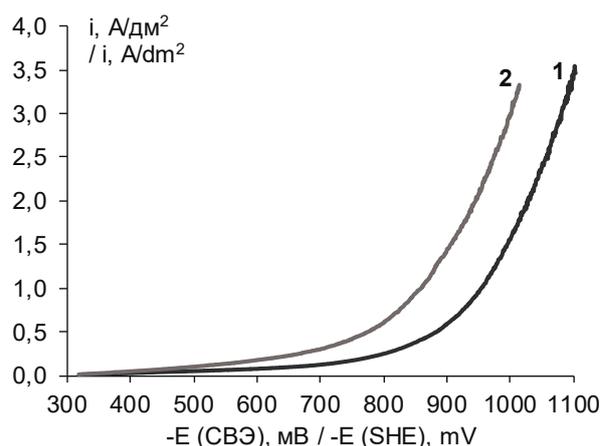


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения меди 0,1 М Cu^{2+} ; 0,7 М ОЭДФ; pH 9,5, перемешивание; 1 – $T = 20$ °С; 2 – $T = 45$ °С

Fig. 1. Cathode polarization curves of copper deposition 0.1 M Cu^{2+} ; 0.7 M OEDF; pH 9.5, stirring; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C

кислотой, как было показано в работе [6]. Возможно, образование пленки также препятствует контактному выделению меди.

Существование адсорбционной пленки на поверхности стали было подтверждено путем проведения измерений с использованием эллипсометра. Полученные данные показали, что толщина пленки составляет 20...30 нм, что свидетельствует о присутствии указанного слоя на поверхности материала.

С целью изучения анодного растворения меди в исследуемом электролите были проведены измерения анодных поляризационных кривых, результаты которых представлены на рис. 2. Обнаружение выраженных максимумов тока на кривых может быть объяснено формированием пленки, играющей ключевую роль в процессе ингибирования.

В изучаемом электролите была определена зависимость катодного выхода по току от плотности тока (рис. 3а) при температуре 20 °С, с ростом катодной плотности тока от 0,5 до 2,5 А/дм² выход по току снижается с

97% до 83%, такая зависимость является классической для комплексных растворов. С ростом температуры от 40 до 70 °С выход по току несколько увеличивался (рис. 3б), что может быть связано с уменьшением толщины пленки или ее десорбцией.

Была проанализирована зависимость анодного выхода по току от плотности (рис. 4а). В соответствии с полученной зависимостью, изображенной на рис. 4а, наблюдается минимум анодного выхода при плотности тока 1 А/дм², что коррелирует с максимумом на анодной поляризационной кривой, представленной выше. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемым минимум анодного выхода по току связан с образованием ингибирующей пленки при растворении медных анодов. Анализ рис. 4б показывает, что при увеличении температуры до 50 °С выход по току остается стабильным, однако, при повышении до 60 °С резко возрастает. Можно сделать вывод, что температура процесса, равная 60 °С, может препятствовать формированию ингибирующей пленки, как

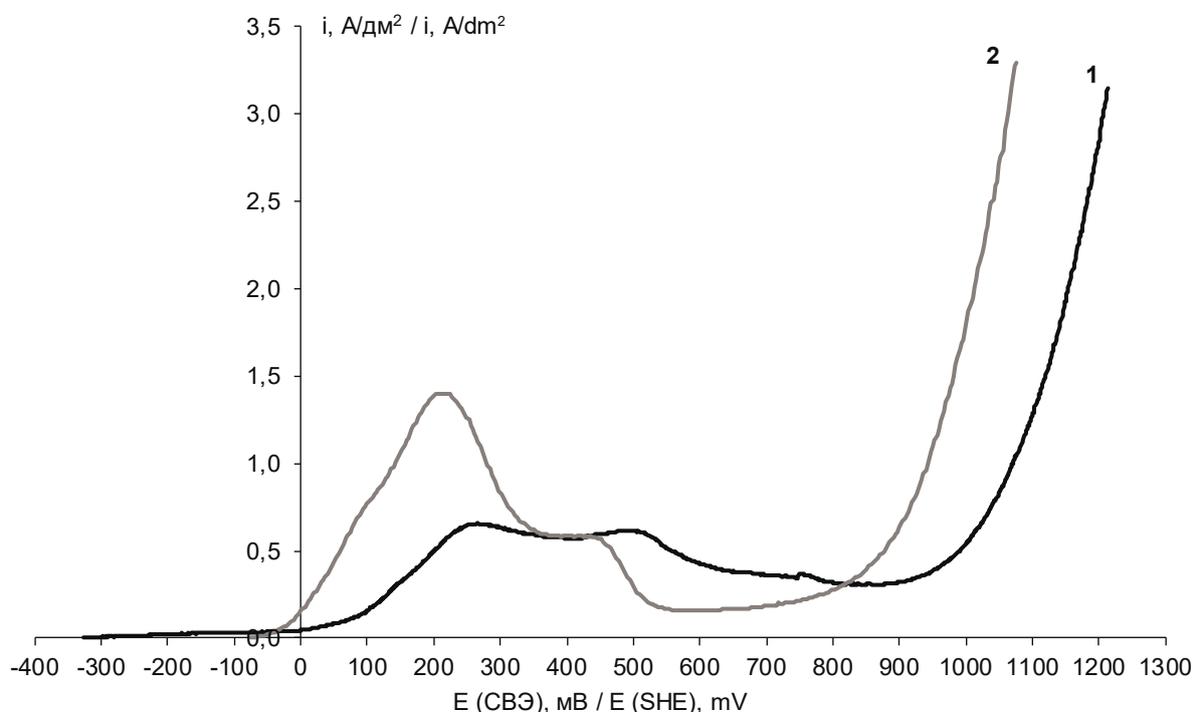


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые растворения меди 0,1 М Cu^{2+} ; 0,7 М ОЭДФ; рН 9,5, перемешивание; 1 – $T = 20\text{ }^{\circ}C$; 2 – $T = 45\text{ }^{\circ}C$

Fig. 2. Anodic polarization curves of copper dissolution 0,1 M Cu^{2+} ; 0,7 M HEDP; pH 9.5, stirring; 1 – $T = 20\text{ }^{\circ}C$; 2 – $T = 45\text{ }^{\circ}C$

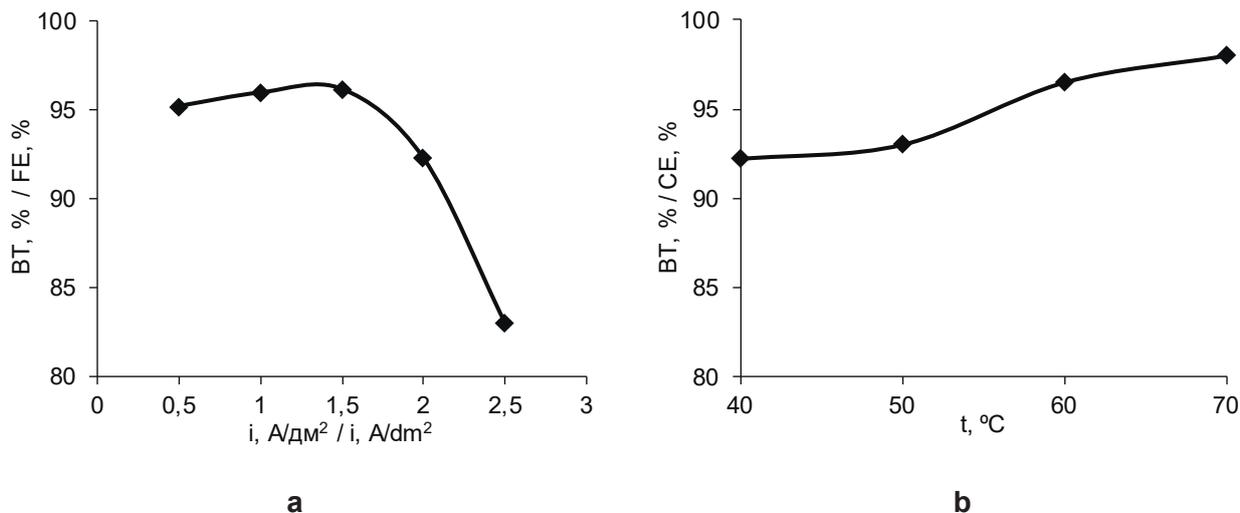


Рис. 3. Зависимость катодного выхода по току от плотности тока (а) и температуры (б)
Fig. 3. Dependence of cathode current output on current density (a) and temperature (b)

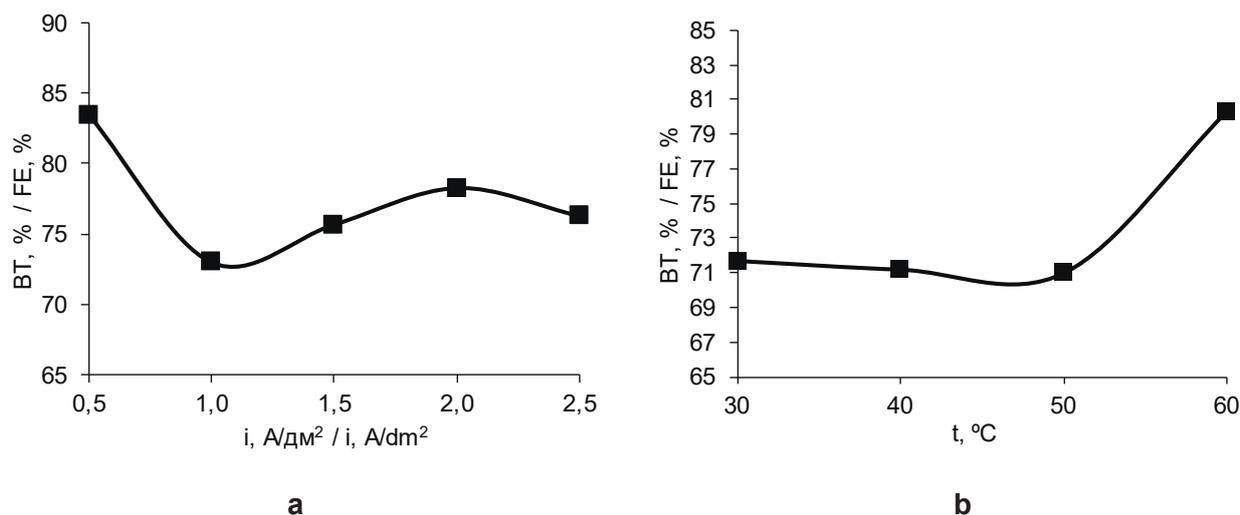


Рис. 4. Зависимость анодного выхода по току от плотности тока (а) и температуры (б)
Fig. 4. Dependence of the anode current output on current density (a) and temperature (b)

следствие, к увеличению анодного выхода по току.

В ходе исследования было выявлено, что рассеивающая способность рассматриваемого электролита составляет 11,5%, что выше значения пирофосфатного электролита меднения – 8,0%.

В исследуемом электролите наблюдается ухудшение блеска покрытия с увеличением плотности тока, однако, с увеличением температуры процесс электроосаждения данное влияние становится менее выраженным (рис. 5).

На рис. 6 представлены фотографии поверхности покрытия толщиной 10 мкм, полученного из исследуемого электролита при плотности тока – 0,5 и 1,0 А/дм². Покрытие характеризуется отсутствием трещин, что, вероятно, свидетельствует о небольших внутренних напряжениях. Было установлено, что покрытия хорошо повторяют рельеф подложки. Кроме того, из анализа рис. 7 и рис. 8 следует, что увеличение толщины покрытия сопровождается некоторым увеличением шероховатости поверхности. При этом повышение температуры обуслови-

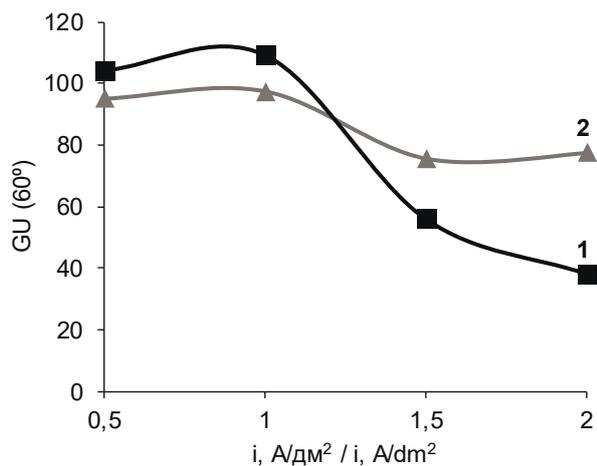
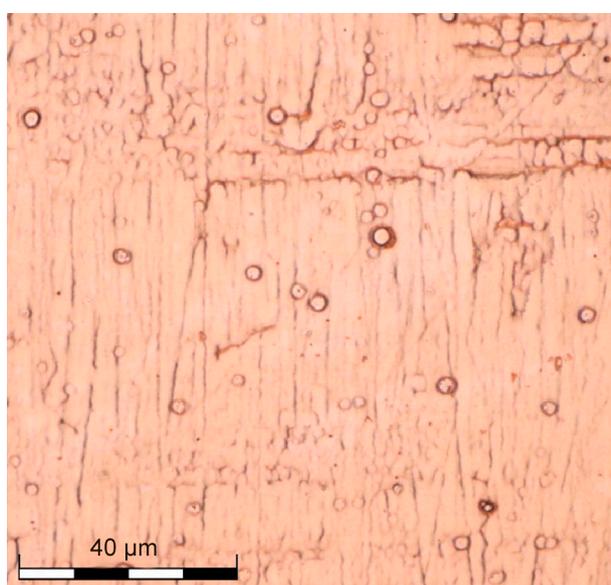
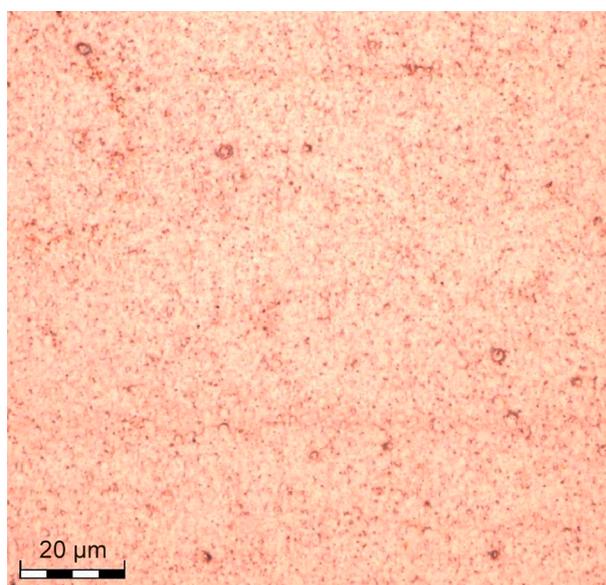


Рис. 5. Зависимость блеска покрытия от плотности тока $0,1 M Cu^{2+}$; $0,7 M$ ОЭДФ; pH 9,5, перемешивание; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C

Fig. 5. Dependence of coating gloss on current density $0.1 M Cu^{2+}$; $0.7 M$ HEDP; pH 9.5, stirring; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C



a



b

Рис. 6. Морфология поверхности покрытия при увеличении 129×129 мкм в зависимости от плотности тока; $\delta = 10$ мкм, а – $i = 0,5$ А/дм²; б – $i = 1,0$ А/дм²

Fig. 6. Morphology of the coating surface at a magnification of 129×129 μm depending on the current density; $\delta = 10$ μm , а – $i = 0.5$ A/dm²; б – $i = 1.0$ A/dm²

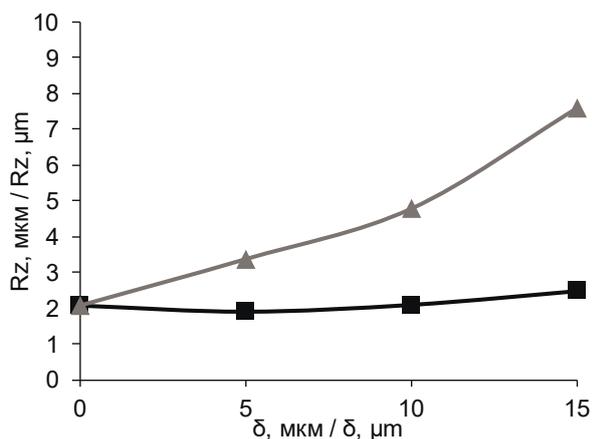


Рис. 7. Зависимость шероховатости (R_z) от толщины нанесенного покрытия $0,1 M Cu^{2+}$; $0,7 M$ ОЭДФ; pH 9,5, перемешивание; $i = 1,0$ А/дм²; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C

Fig. 7. Dependence of roughness (R_z) on the thickness of the applied coating $0.1 M Cu^{2+}$; $0.7 M$ HEDP; pH 9.5, stirring; $i = 1.0$ A/dm²; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C

вает более выраженную зависимость шероховатости от толщины покрытия, в то время как изменение плотности тока практически не оказывает влияния на шероховатость.

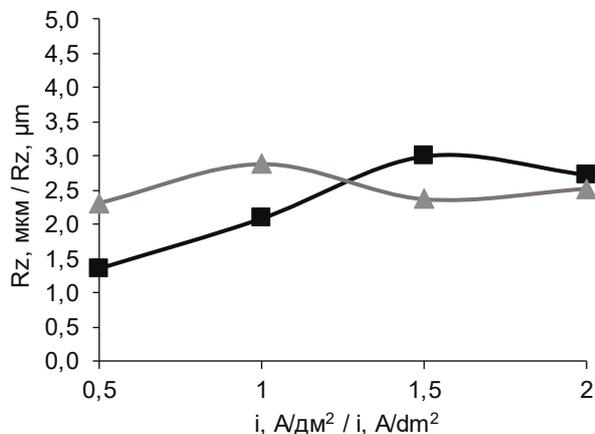


Рис. 7. Зависимость шероховатости (R_z) от плотности тока $0,1 M Cu^{2+}$; $0,7 M$ ОЭДФ; pH 9,5, перемешивание; $i = 1,0 A/dm^2$; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C

Fig. 7. Dependence of roughness (R_z) on current density $0.1 M Cu^{2+}$; $0.7 M$ HEDP; pH 9.5, stirring; $i = 1.0 A/dm^2$; 1 – $T = 20$ °C; 2 – $T = 45$ °C

Выводы

Было установлено, что ингибирование контактного осаждения меди происходит за счет образования пассивирующих адсорбционных пленок на поверхности стали.

Из полученных данных следует, что электролит меднения с комплексообразователем ОЭДФ при значениях pH от 8,5 до 10,0 и плотностях тока от 0,1 до 2,5 A/dm² позволяет осаждать компактные и хорошо сцепленные со стальной основой медные покрытия. Электролит по техническим характеристикам и возможностям пригоден в качестве замены цианидного электролита.

Литература

1. Агладзе Р.И., Ваграмян Т.А., Гофман Н.Т., Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия. – 3-е. изд. // М.: Химия, 1984.
2. Li M.G., Wei G.Y., Li M., Wang J.F., Chen L. and Zhao X.X., Effect of HEDP copper electroplating from non-cyanide alkaline baths // *Surface Engineering*. – 2014. – V. 30, № 10. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000256>

3. Патент RU 2652328 С1. Электролит для электролитического осаждения меди. Писарев А.С., Серов А.Н., Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Калинкина А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т. А., 2018.

4. Patent CN 104152951 A. Cyanide-free alkali solution mill berry copper electroplating liquid and process. Xie Jinping, Guo Yan, Liang Yunrui, Zeng Zhenou, Wu Yaocheng, Huang Lingfei, 2019.

5. Minggang Li, Guoying Wei, Shuangshuang Hu, Shuhan Xu, Yejiang Yang and Qinfang Miao, Electrodeposition of cuzn alloys from the non-cyanide alkaline baths // *Surface Review and Letters*. – 2015. – V. 22, № 1. <https://doi.org/10.1142/S0218625X1550003>

6. Serov A.N., Grigoryan N.S., Makhina V.S., Vagramyan T.A., Abrashov A.A., Kasatkin V.E. and Arkhipushkin I.A. A study of sorption phenomena on steel surface in solutions of aminotris(methylenephosphonic acid) // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2021. – V. 10, № 3. – P. 932-942. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-7>

7. Немцев А.Д., Серов А.Н., Желудкова Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Нырков Н.П., Писарев А.С., Исследование процесса щелочного бесцианидного меднения // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32, № 13. – С. 30-32.

References

1. Agladze, R. I., Vahramyan, T. A., Hoffman, N. T., & Kudryavtsev, N. T. (1984). *Applied electrochemistry*, 3-rd ed. Moscow: Khimiya. (in Russ.)
2. Li, M. G., Wei, G. Y., Li, M., Wang, J. F., Chen, L. and Zhao, X. X. (2014). Effect of HEDP on copper electroplating from non-cyanide alkaline baths. *Surface Engineering*, 30(10). <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000256>
3. Patent RU 2652328 С1. (2018). Electrolyte for electrolytic deposition of copper. Pisarev, A. S., Serov, A. N., Zheludkova, E. A., Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Kalinkina, A. A., Arkhipov, E. A., Vagramyan, T. A.
4. Patent CN 104152951 A. (2019). Cyanide-free alkali solution mill berry copper electroplating liquid and process. Xie Jinping, Guo Yan, Liang Yunrui, Zeng Zhenou, Wu



Yaocheng, Huang Lingfei.

5. Minggang, Li, Guoying, Wei, Shuangshuang, Hu, Shuhan, Xu, Yeijong, Yang and Qinfang, Miao. (2015). Electrodeposition of Cu-Zn alloys from the non-cyanide alkaline baths. *Surface Review and Letters*, 22(1). <https://doi.org/10.1142/S0218625X1550003>

6. Serov, A. N., Grigoryan, N. S., Makhina, V. S., Vagramyan, T. A., Abrashov, A. A., Kasatkin, V. E. and Arkhipushkin, I. A. (2021). A study of

sorption phenomena on steel surface in solutions of aminotris (methylenephosphonic acid). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 10(3), 932-942. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-7>

7. Nemtsev, A. D., Serov, A. N., Zheludkova, E. A., Grigoryan, N. S., Abrashov, A. A., Nyrkov, N. P., & Pisarev, A. S. (2018). Study of the process of alkaline cyanide-free copper plating. *Successes in Chemistry and Chemical Technology*, 32(13), 30-32. (in Russ.)

Информация об авторах

Холодкова Анна Григорьевна, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Григорян Неля Сетраковна, к.т.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Anna G. Kholodkova, graduate student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Alexey A. Abrashov, Ph.D. of Technical Sciences, associate professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Nelya S. Grigoryan, Ph.D. of Chemistry, associate professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Tigran A. Vahramyan, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department, MUCTR, Moscow, Russian Federation

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.



СЕРТИФИКАЦИЯ

Сертификаты, выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации и ООО «КАРТЭК» в II квартале 2024 г.

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты соответствия	
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-S72»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Буферная композиция «Сенитрин НК», «Сенитрин НКФ»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагенты «GERTEKS-SL», «GERTEKS-SLK»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагенты «GERTEKS-KL», «GERTEKS-KL-2»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-DE»
ООО «КАЗАНСКИЙ ЗАВОД ТЕПЛО- ИЗОЛИРОВАННЫХ ТРУБ», г. Богатые Сабы	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Брейкер жидкий «NG НВ-3»
ООО «НефтеГазХим», г. Москва	Ингибитор солейотложений «ИСО 103Ж», «ИСО 103К», «ИСО 103Т»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгаторы для буровых эмульсий «GERTEKS-EM1», «GERTEKS-EM2», «GERTEKS-EM-U»
ИООО «Саллинг Пласт Продакшн Орша», Беларусь, Витебская обл., г. Орша	Муфты термоусадочные полиэтиленовые для изоляции стыков трубопроводов диаметрами 63÷1600 мм
ООО «РАИФ», г. Казань	Полимерный гелеобразующий состав «VIP» (марки VIPп, VIPн, VIPс)
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-FLS»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов «GERTEKS-MR-Z»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Сухие технологические смазки «GERTEKS»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Ингибитор солейотложений NG SI-1
ООО «ЯкутТрубТорг», г. Якутск	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Смазочный концентрат «GERTEKS Z-1» и «GERTEKS Z-2»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «АМИСИЛ/BARASURE W-1052»



СЕРТИФИКАЦИЯ
ПРОДОЛЖЕНИЕ

ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Ингибитор коррозии «Сенитрин-ИК» и «Сенитрин-ИКС»
Сертификаты на применение химвещества в технологических процессах добычи и транспорта нефти	
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Буферная композиция «Сенитрин НК», «Сенитрин НКФ»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-S72»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагенты «GERTEKS-SL», «GERTEKS-SLK»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагенты «GERTEKS-KL», «GERTEKS-KL-2»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-DE»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Брейкер жидкий «NG НВ-3»
ООО «НефтеГазХим», г. Москва	Ингибитор солей «ИСО 103Ж», «ИСО 103К», «ИСО 103Т»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгаторы для буровых эмульсий «GERTEKS-EM1», «GERTEKS-EM2», «GERTEKS-EM-U»
ООО «РАИФ», г. Казань	Полимерный гелеобразующий состав «VIP» (марки VIPп, VIPн, VIPс)
ООО «Нефлесорбент», г. Саранск	Нефлесорбент SOS-13ru
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-FLS»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов «GERTEKS-MR-Z»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Ингибитор солей NG SI-1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «АМИСИЛ/BARASURE W-1052»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Ингибитор коррозии «Сенитрин-ИК» и «Сенитрин-ИКС»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	CR-225, CR-225 LT, CR-250, CR-300
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	CFL-117, CFL-120, CFL-160, CFL-302, CFL-344, CFL-450, CFL-500, CFL-600
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	CD-12, CD-110, CD-301

Подписано в печать 01.06.2024. Формат 60x90 1/8. Печать офсетная. Бумага мелованная. Печ. л. 9.
Заказ 610/1. Отпечатано в ООО «Типография КоПринт»
Тел: +7 (499) 995-19-55. e-mail: koprintmsc@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 ЗАЕМЛЕНИЯ 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 ЗАЕМЛЕНИЯ ПРОТЯЖЕННОГО ТИПА
- МОДУЛИ АНОДНОГО ЗАЕМЛЕНИЯ
- ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ГЛУБИННЫХ АНОДНЫХ ЗАЕМЛЕНИЙ
- 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