

ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 29 № 4
2024**

THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.29. Iss.4



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

- ✓ Испытания и сертификация продукции и материалов для топливно-энергетической, газовой, строительной, химической и других отраслей промышленности
- ✓ Проведение исследовательских работ в области коррозии, электрохимии и материаловедения
- ✓ Услуги в области охраны интеллектуальной собственности и авторского права
- ✓ Разработка, выбор оптимальных технологий, поставка материалов для противокоррозионной защиты продукции машиностроения и производственных объектов

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

Новогодний выпуск



МАШИНОСТРОЕНИЕ



Системы защитных и теплоизоляционных покрытий

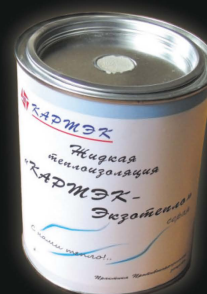
ЗАО "Ассоциация "КАРТЭК"

*Эмаль термостойкая протекторная
"КАРТЭК-КО"*



Эффективное универсальное средство защиты от коррозии металлоконструкций, для защиты теплоизоляции труб от разрушения под действием солнечной радиации

*Жидкая
теплоизоляция
"КАРТЭК-
Экзотермо"*



*белая
серая*

Сочетает в себе свойства теплоизоляции, звукоизоляции и краски

*Эмаль термо / химстойкая
"КАРТЭК-ХМ"*



*желтая
зеленая,
и др. цвета*

Эффективное универсальное средство защиты поверхностей, эксплуатирующихся в агрессивных средах при повышенных температурах

*Цинк-силикатная композиция
Барьер-3П*



Протекторные покрытия для долговременной, до десятков лет, защиты от коррозии

*Практика Противокоррозионной
защиты*

ООО «КАРТЭК»

115419, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 11, стр. 3

Тел: (985) 776-10-21

E-mail: cartec-com@mail.ru

cartec-com@mail.ru



Уважаемые коллеги!

На обложке – символ наступающего года, года Змеи. Одновременно это и наш символ, дорогие друзья. «Будьте мудры, как змий...» – это про нас, скромных тружеников на стезе борьбы с коррозией. Ибо только мудрые люди могут выбрать профессию, при которой невозможно остаться без работы. И тем более мудры те, кто оформил на следующий год подписку на журнал «Практика противокоррозионной защиты».

С Новым годом!
С новыми успехами!

Редакция

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты» на 2025 год. 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 +7 (985) 776-10-21.



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**PRAKTIKA
PROTIVOKORROZIONNOJ
ZASITY**

Том 29 № 4 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 декабря 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, 115419, г. Москва,
ул. Орджоникидзе, дом 11, стр. 3
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 4 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 december 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. 3, 11, Ordzhonikidze st., Moscow,
115419, 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:

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

О.А. Шлома, А.А. Абрашов, Н.Н. Гаврилова, О. В. Жилина,
Н.С. Григорян, Е.В. Новиков

Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на алюминиевом сплаве АМг6..... 6

Л.Е. Цыганкова, Л.Д. Родионова, А.А. Урядников,
Д.А. Горлов, И.А. Ломакина, Н.В. Шель

Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия на стали, полученного электрохимическим способом..... 18

З.С. Аллахвердиев

Тиоамидные соединения как присадки к нефтяным маслам..... 33

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

С.И. Бойко, Н.В. Мамоненко

Инновационный подход к противокоррозионной защите трубопроводных конструкций из нержавеющей стали на АЭС..... 41

ОБОРУДОВАНИЕ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

Ю.Ю. Бурдыга, Д.А. Чевычалов, Н.А. Табакова

Новое поколение антикоррозионных материалов для защиты тепловых сетей..... 47

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

В.М. Аббасов, Д.Б. Агамалиева, Э.А. Айдынсой, З.З.Агамалиев

Анализ CO₂-коррозии в образцах воды из западной части Каспийского моря: выводы из Сумгаита, Нефтчалы, Бильгяха и Пираллахи..... 53

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2024 ГОДУ 60

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 62

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Информация по подготовке статей размещена на сайте:

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

Редакция журнала не несет ответственность за достоверность информации рекламных материалов



Contents:

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

Oksana A. Shloma, Alexey A. Abrashov, Natalia N. Gavrilova, Olga V. Zhilina,
Nelya S. Grigoryan, Egor V. Novikov

Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy..... 6

Liudmila E. Tsygankova, Liudmila D. Rodionova, Alexander A. Uryadnikov,
Denis A. Gorlov, Irina A. Lomakina, Natalia V. Shel

**Anti-corrosive properties of superhydrophobic coating on steel obtained by
electrochemical method..... 18**

Zameddin S. Allahverdiyev

Thioamide Compounds as Additives to Petroleum Oils..... 33

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

Sergey I. Boyko, Natalia V. Mamonenko

**An Innovative Approach to Anticorrosive Protection of Stainless-steel Pipeline
Structures at Nuclear Power Plants..... 41**

**EQUIPMENT FOR HEAT POWER ENGINEERING AND HEAT SUPPLY –
CORROSION AND PROTECTION**

Yury Y. Burdyga, Dmitry A. Chevicalov, Natalia A. Tabakova

**A New Generation of Anticorrosion Materials for the Protection of Thermal Net
works..... 47**

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Vagif M. Abbasov, Durna B. Agamalieva, Emil A. Aydinsoy, Zaur Z. Agamaliev

**CO₂ Corrosion Analysis of Water Samples from the Western Caspian Sea:
Insights from Sumqayit, Neftchala, Bilgah, and Pirallahi..... 53**

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2024 ГОДУ 60

SERTIFICATION..... 62

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



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
CORROSION PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

doi:10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-1

**Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на
алюминиевом сплаве АМг6**

**О.А. Шлома, А.А. Абрашов✉, Н.Н. Гаврилова,
О. В. Жилина, Н.С. Григорян, Е.В. Новиков**

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

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация. Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, в большинстве стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений $Cr(VI)$ в продукции машиностроения и электроники.

Настоящая публикация посвящена разработке процесса нанесения защитного золь-гель цирконийсодержащего покрытия на поверхность алюминиевого сплава АМг6.

Проведена оптимизация параметров процесса для осаждения функционального золь-гель покрытия, исследованы физико-химические и механические свойства покрытия, которое могло бы стать альтернативой токсичным хроматным покрытиям.

В процессе работы было установлено, что Zr-содержащее золь-гель покрытие сопоставимо по стойкости к истиранию с хроматными пленками. Результаты поляризационных измерений показали, что нанесение многослойного золь-гель покрытия улучшает его защитную способность. Увеличение защитной способности также подтверждено экспозицией в камере соляного тумана. Время до появления первых признаков коррозии составляет 435 ч.

Ключевые слова: золь-гель покрытия, износостойкость, Zr-содержащие покрытия, защита от коррозии, метод погружения

Для цитирования: Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Григорян Н.С., Новиков Е.В. Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 6-17. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-1>

Статья получена 11.08.2024. Принята к публикации 06.11.2024. Опубликовано 01.12.2024.

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.

Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy

**Oksana A. Shloma, Alexey A. Abrashov✉, Natalia N. Gavrilova,
Olga V. Zhilina, Nelya S. Grigoryan, Egor V. Novikov**

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

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Abstract. Due to the high toxicity of chromating solutions, which include highly toxic hexavalent chromium compounds, and the conversion coatings formed in them, laws have been adopted in most countries restricting or completely prohibiting the use of $Cr(VI)$ compounds in mechanical engineering and electronics products.

This publication is devoted to the development of the process of applying a protective sol-gel zirconium-containing coating to the surface of the aluminum alloy AA5056.

The optimization of the process parameters for the deposition of a functional sol-gel coating was carried out, the



physicochemical and mechanical properties of the coating, which could become an alternative to toxic chromate coatings, were investigated.

During the work, it was found that the Zr-containing sol-gel coating is comparable in abrasion resistance to chromate films. The results of polarization measurements showed that the application of a multilayer sol-gel coating improves its protective ability. The increase in protective ability is also confirmed by exposure in the salt mist chamber. The time until the first signs of corrosion appear is 435 hours.

Keywords: sol-gel coatings, wear resistance, Zr-containing coatings, corrosion protection, dip-coating

For citation: Shloma, O. A., Abrashov, A. A., Gavrilova, N. N., Zhilina, O. V., Grigoryan, N. S., Novikov, E. V. (2024). Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 6-17. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-1>

Received August 11, 2024. Accepted for publication November 06, 2024. Published December 12, 2024.

Conflict of interest. Alexey A. Abrashov 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

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта, в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. Благодаря наличию на поверхности тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

До настоящего времени широко применяемым способом повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, несмотря на серьезный недостаток этого процесса – высокую токсичность используемых растворов [1-3].

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, нормирующие ПДК $Cr(VI)$ в питьевой воде, водоемах и стоках, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений $Cr(VI)$ в машиностроении и электронике [4, 5].

Еще одним недостатком хроматных покрытий является их низкая термостойкость: при нагревании (до температур 160 °С и

выше) их защитная способность (ЗС) резко снижается.

Пассивация в растворах на основе соединений менее токсичного трехвалентного хрома не нашла широкого практического применения, поскольку формирующиеся пассивирующие пленки не удовлетворяют требованиям по механической прочности и защитной способности [6, 7].

Для защиты от коррозии, в зависимости от марки сплава, конструкции изделия, его назначения, условий работы и других факторов, применяют и защитно-декоративное электрохимическое оксидирование (анодирование). Однако для деталей, подвергающихся нагрузкам, например, периодическим изгибающим нагрузкам, во многих случаях анодное оксидирование неприменимо, поскольку в покрытиях появляются трещины. Так, по имеющимся данным, на поверхности образцов, анодированных в серноокислом электролите на толщину 10 мкм, трещины в покрытии появляются уже при изгибе на 4°; при уменьшении толщины оксидной пленки до 5 мкм трещины образуются при угле изгиба 30°. В условиях изгибающих нагрузок возникают трещины и в анодно-оксидных пленках, осажденных в хромоокислом электролите, хотя их количество меньше [8, 9].

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности сплошных пленок с водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению (т.н. СГП). Однако известным недостатком супергидрофобных по-

крытий, полученных химическим способом, является их низкая износостойкость. В данной работе исследована возможность повышения износостойкости СГП за счет предварительного анодного окисления алюминия и его сплавов [10-12].

В настоящее время интенсивно развивается новое направление в технологии получения функциональных покрытий – формирование материалов из растворов на базе золь-гель процессов, сущность которых заключается в применении золей – коллоидных растворов различных оксидов и оксигидратов металлов.

Существенным преимуществом золь-гель метода нанесения покрытий является его экологичность по сравнению с процессами хроматирования. Среди металлоксидных покрытий наибольший интерес представляют покрытия Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , которые существенно повышают коррозионную стойкость черных и цветных металлов, увеличивая срок службы машин и конструкций. Особое место отводится оксидам циркония и церия, так как эти химические соединения обладают высокой химико-термической стойкостью, электроизоляционными свойствами и идеально подходят в качестве защитных покрытий [13-22].

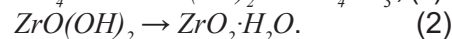
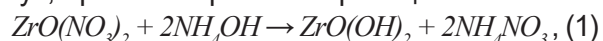
Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств противокоррозионных Zr-содержащих золь-гель покрытий на поверхности алюминиевого сплава АМг6.

Методики экспериментов

В качестве образцов использовали пластины алюминиевого сплава АМг6 размером 2,5×3 см.

Приготовление золя диоксида циркония проводилось путем химического осажде-

ния с последующей пептизацией. В разбавленный раствор $ZrO(NO_3)_2$ добавляли раствор NH_4OH (2 моль/л) в соотношении $[Men^+]:[OH^-]=[1]:[4]$ (1). Затем осадок подвергли перемешиванию в течение 10 минут, при этом протекает реакция 2.



Полученный осадок промывали дистиллированной водой с помощью воронки Бюхнера до значения электропроводности не более 50 мкСм/см. В качестве пептизатора использовали раствор азотной кислоты (1,5:1). Схема процесса представлена на рис. 1 [23].

Выбор солей азотной кислоты обусловлен тем, что наличие сульфат- или хлорид-ионов недопустимо, так как они имеют значительное влияние на стабильность образующихся высокодисперсных систем. Для сохранения чистоты раствора в качестве пептизатора выбрана азотная кислота.

Размер частиц определялся методом динамического рассеяния света (DLS) [24]. Метод основан на анализе быстро меняющихся временных флуктуаций интенсивности рассеянного света, которые происходят из-за случайного броуновского движения или диффузии частиц, находящихся в жидкости во взвешенном состоянии. Для определения размеров частиц суспензии, сквозь исследуемый образец пропускают пучок лазерного света ($\lambda=660$ нм), который частично рассеивается на поверхности твердых частиц. Быстро меняющуюся интенсивность рассеянного света, создаваемую движущимися взвешенными частицами, измеряют под углом 90° . Полученные данные о рассеянной интенсивности используют для вычисления автокорреляционной функции интенсивности, которая представляет со-

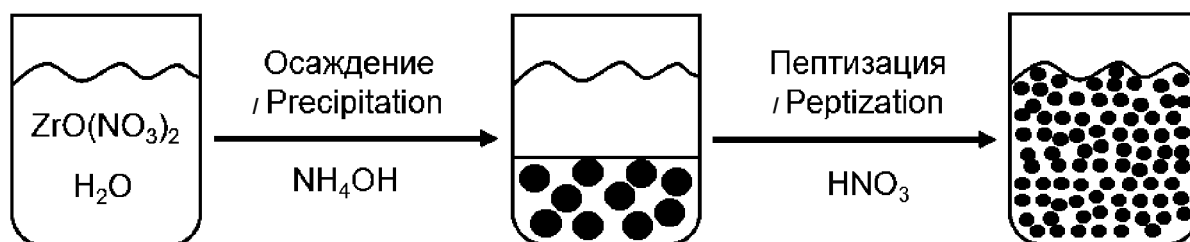


Рис. 1. Этапы синтеза золя диоксида циркония [23]

Fig. 1. Stages of synthesis of zirconium dioxide sol [23]

бой простую экспоненциальную функцию затухания во времени для частиц одного размера. При суммировании экспоненциальных функций затухания во времени представителей каждого из установленных размеров частиц можно (с использованием уравнения Стокса-Эйнштейна и правил классического рассеяния света) получить данные о распределении гидродинамических диаметров частиц.

Для проведения исследований методом использовались поликарбонатные одноразовые кюветы размерами 10×10×45 мм. В кювету помещалось 1...3 мл образца, после чего кювета закрывалась защитной крышкой и помещалась в анализатор размеров частиц (Anton Paar Litesizer 500) с регулируемой температурой среды, после чего устанавливали угол рассеивания прибора на 90° и выполняли измерения.

Нанесение Zr-содержащих золь-гель покрытий осуществлялось методом вытягивания. Образцы АМг6 обезжиривались венской известью, промывались и погружались на 1...20 мин при комнатной температуре в приготовленный золь. После этого вытягивали со скоростью от 50 до 450 мм/мин на установке Xdip-SV1 Н (Индия). Затем образцы сушили в течение 30 мин при 80 °С. Для улучшения физико-химических характеристик покрытий образцы дополнительно подвергались термообработке при температуре 100...400 °С.

Защитную способность Zr-содержащих золь-гель покрытий определяли методом капли с применением раствора состава $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 82 г/л; $NaCl$ 33 г/л; 0,1N HCl 13 мл/л (т.н. реактив Акимова). Критерием оценки качества покрытий являлось время до появления продуктов коррозии алюминиевого сплава, что проявлялось в почернении контрольного участка под каплей [25]. Расчет защитной способности проводился путем нахождения среднего значения между пятью сходящимися точками.

Толщину формирующихся пленок определяли эллипсометрическим методом на эллипсометре SENreasech 4.0 (SENTECH, Германия) [26-28].

Механическую стойкость поверхности золь-гель покрытий проверяли в соответствии с международным стандартом ASTM F735

[29]. Образец закреплялся на дне емкости, засыпался слоем калиброванного песка (фракция от 500 до 800 мкм) высотой 20 мм. Емкость с песком помещали на платформу орбитального шейкера SHO-1D (Daihan, Южная Корея), которая совершала возвратно-поступательные движения со скоростью 300 колеб/мин (частотой 300 мин⁻¹). Силы инерции заставляют всю массу песка перемещаться внутри емкости и оказывать значительное абразивное воздействие на поверхность закрепленного на дне емкости образца.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме в 3 %-м растворе $NaCl$ при скорости развертки 0,5 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали образцы сплава АМг6 с разрабатываемыми покрытиями. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали значения относительно н.в.э. В качестве вспомогательного использовался графитовый электрод.

Для определения значений коррозионного потенциала $E_{корр}$ и плотности коррозионного тока $i_{корр}$ использовали метод тафельской экстраполяции [30, 31]. Значения $E_{корр}$ и $i_{корр}$ определяли координатами точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафельских участков вольтамперограмм.

Для исследования поверхности золь-гель покрытий, сформированных на сплаве АМг6, проводили съемку изображений на сканирующем электронном микроскопе (Thermo Fisher Scientific Quattro C) в высоком вакууме с помощью SE-детектора вторичных электронов R580 Эверхарта – Торнли при ускоряющем напряжении 7 кВ, зондовом токе 0,14...0,32 нА, размере диафрагмы 20 мкм, фокусном расстоянии 10 мм.

Коррозионные испытания производили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии со стандартом ASTM B117 [32]. В качестве солевого раствора использовали 5% $NaCl$ (pH 6,5...7,2), который распыляли внутри камеры с испытуемыми образцами. Температура в камере составляла 35 °С, а влажность 95...100%. Осмотр образцов производили 3 раза в сутки для фиксации

появления первых очагов коррозии.

Результаты и их обсуждение

Для определения среднего размера частиц и ζ -потенциала полученного золя диоксида циркония были проведены исследования методом DLS.

На основе статистической обработки данных была построена гистограмма распределения частиц диоксида циркония по размерам (рис. 2), из которой видно, что пик распределения частиц приходится на 9...12 нм.

Величина ζ -потенциала исследуемого Zr -содержащего золя составляет 31,6 мВ, это свидетельствует о том, что данная высокодисперсная система является стабильной.

На основании литературных данных существует несколько методов нанесения Zr -содержащих золь-гель покрытий: на подложку под углом 45° , на вращающуюся подложку, и вытягивание с определенной скоростью. Первые два метода технически сложны и сопровождаются высоким расходом золя. В результате был выбран метод вытягивания с определенной скоростью.

Образцы АМг6 выдерживали в 1% Zr -содержащем золе при $pH=1,7$ в течение 1...20 мин и вытягивали со скоростью 50...450 мм/мин. Затем образцы сушили в течение 30 мин при температуре $80^\circ C$. Для улучшения качества покрытий проводилась термообработка в диапазоне от $100^\circ C$ до $400^\circ C$ (рис. 3). Установлено, что пленки с лучшей защитной способностью формируются при температуре термообработки $300^\circ C$, скорости вытягивания 400...450 мм/мин, длительности обра-

ботки в золе 10 мин. Увеличение температуры термообработки благоприятно влияет на защитную способность, однако после $300^\circ C$ наблюдается резкое ухудшение защитных характеристик, это может быть вызвано внутренними напряжениями пленки в результате воздействия высоких температур, в частности, разложением нитратов алюминия и циркония. Увеличение продолжительности обработки до 10 мин способствует росту защитной способности, но при большей длительности процесса наблюдается ее снижение, возможно, что формируется более толстая пленка, которая на стадии термообработки подвергается растрескиванию.

Толщину полученных покрытий определяли эллипсометрическим методом. Установлено, что при оптимальных параметрах нанесения образуются покрытия толщиной 100...120 нм.

Испытания на механическую стойкость поверхности Zr - и $Cr(VI)$ -содержащих покрытий в соответствии с международным стандартом ASTM F735 показали, что износостойкость Zr -содержащих пленок сопоставима с хроматными, так как спустя 5 ч испытаний скорость коррозии практически не изменяется (табл. 1).

В литературных данных упоминается, что золь-гель покрытия, нанесенные в один слой, довольно пористые, и для запечатывания пор пленки наносятся многослойно [33, 34]. Вследствие этого, был проведен анализ диаграмм коррозии многослойных покрытий, сформированных из золя ZrO_2 . Из полученных данных видно, что с увеличением количества слоев растет защитная способность Zr -содержащих покрытий (рис. 4, табл. 2).

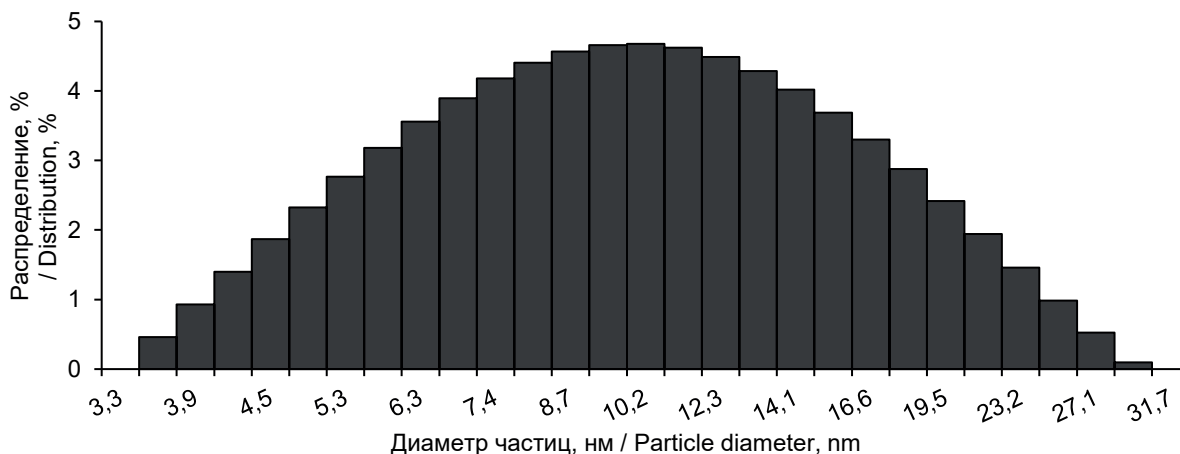
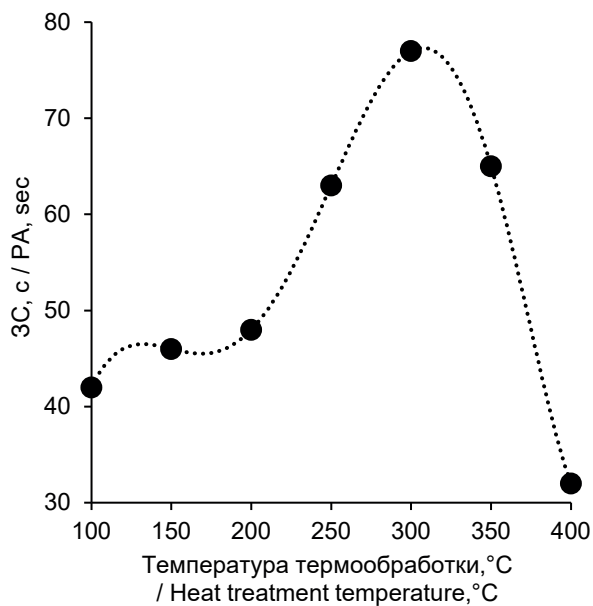
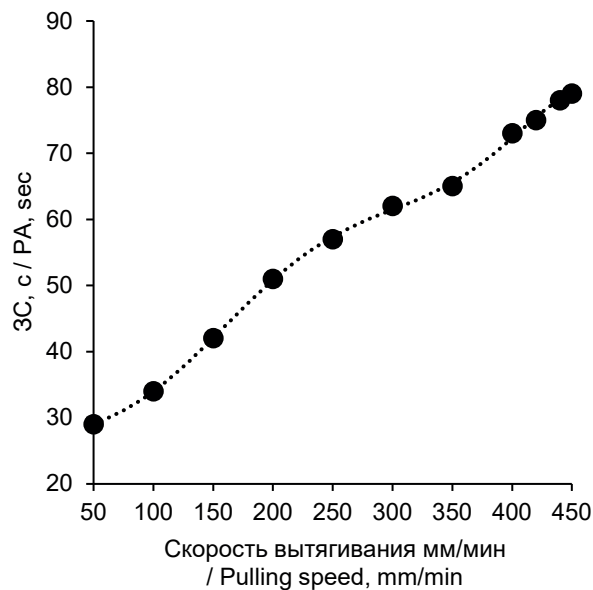


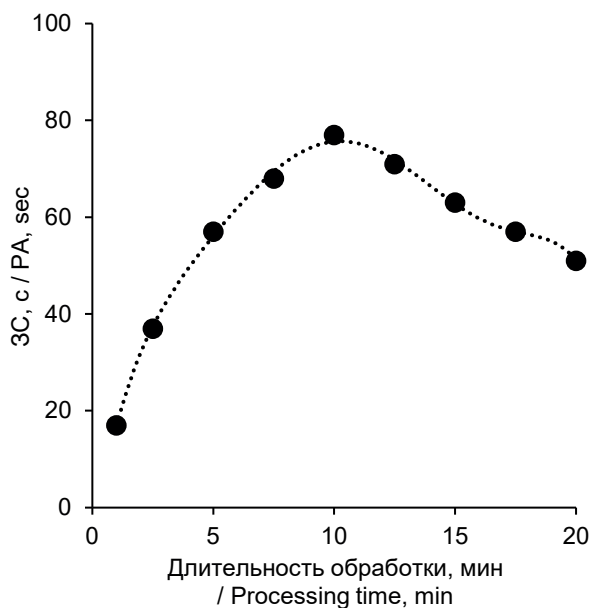
Рис. 2. Гистограмма распределения частиц золя ZrO_2
Fig. 2. Histogram of the distribution of ZrO_2 sol particles



a



b



c

Рис. 3. Защитная способность в зависимости от температуры термообработки (а), скорости вытягивания (б), длительности обработки в золе (с) *Zr*-содержащих покрытий

Fig. 3. Protective ability depending on the temperature of heat treatment (a), the pulling speed (b), the duration of treatment in ash (c) of *Zr*-containing coatings

Таблица 1. Скорость коррозии *Zr*- и *Cr(VI)*-содержащих покрытий после испытаний на износостойкость

Table 1. Corrosion rate of *Zr*- and *Cr*-containing coatings after wear resistance tests

Продолжительность испытаний, ч / Test duration, h	0	1	2	3	5
$i_{корр}$ <i>Zr</i> -содержащее, мкА/см ² / $i_{корр}$ <i>Zr</i> -containing, μA/cm ²	0,19	0,23	0,61	0,85	0,87
$i_{корр}$ <i>Cr(IV)</i> -содержащее, мкА/см ² / $i_{корр}$ <i>Cr(IV)</i> -containing, μA/cm ²	0,44	0,53	0,56	0,62	0,66

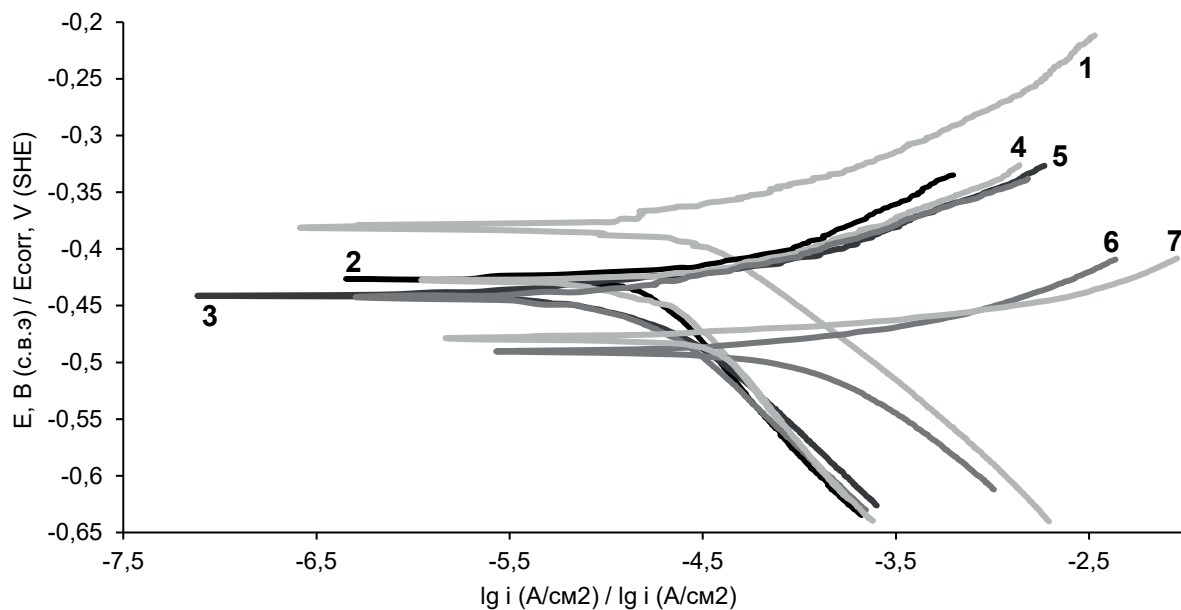


Рис. 4. Диаграммы коррозии *Cr*- и многослойных *Zr*-содержащих покрытий
1 – один слой, 2 – два слоя, 3 – три слоя, 4 – четыре слоя, 5 – пять слоев,
6 – АМг6, 7 – хроматное

Fig. 4. Corrosion diagrams of *Cr*- and multilayer *Zr*-containing coatings
1 – one layer, 2 – two layers, 3 – three layers, 4 – four layers, 5 – five layers,
6 – АМг6, 7 – chrome

Таблица 2. Токи и потенциалы коррозии многослойных *Zr*-содержащих и хроматного покрытий на АМг6

Table 2. Currents and potentials corrosion of multilayer *Zr*-containing and chromate coatings on AA5056

	АМг6	1 слой / 1 layer	2 слоя / 2 layers	3 слоя / 3 layer	4 слоя / 4 layers	5 слоев / 5 layers	<i>Cr(IV)</i> -содер. / <i>Cr(IV)</i> -cont.
i , А/см ² / i , А/см ²	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$E_{корр}$, мВ / $E_{корр}$, mV	-0,71	-0,68	-0,64	-0,64	-0,64	-0,65	-0,7

Исследована поверхность многослойных Zr-содержащих покрытий (рис. 5). Установлено, что однослойные оксидно-циркониевые золь-гель покрытия имеют трещиноватую структуру. Царапин на двухслойных покрытиях становится заметно меньше, а после нанесения третьего слоя поверхность становится равномерной, царапины на поверхности отсутствуют. Следует обратить внимание, что после нанесения пятого слоя покрытие начинает трескаться, по-видимому,

это связано с возросшей толщиной золь-гель покрытия.

Коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соленого тумана позволили определить время до появления первых очагов коррозии AMr6 (рис. 6).

Установлено, что время до появления первых продуктов коррозии на исследованных Zr-содержащих покрытиях, нанесенных в один слой – 335 ч., в три слоя – 435 ч., в пять слоев – 405 ч., хроматного покрытия

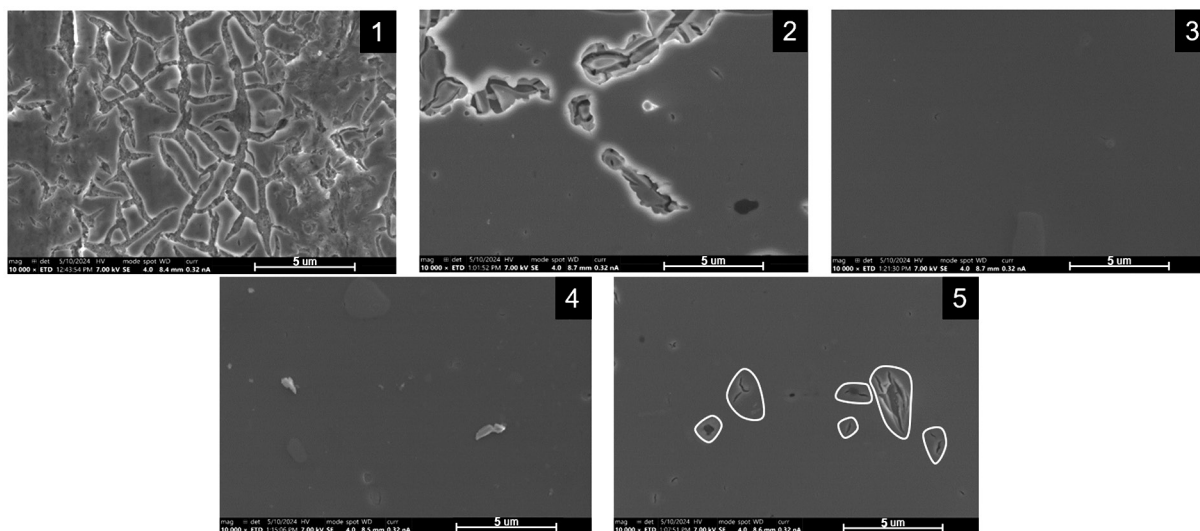


Рис. 5. СЭМ-фотографии многослойных Zr-содержащих покрытий
1 – один слой, 2 – два слоя, 3 – три слоя, 4 – четыре слоя, 5 – пять слоев

Fig. 5. SEM photos of multilayer Zr-containing coatings
1 – one layer, 2 – two layers, 3 – three layers, 4 – four layers, 5 – five layers

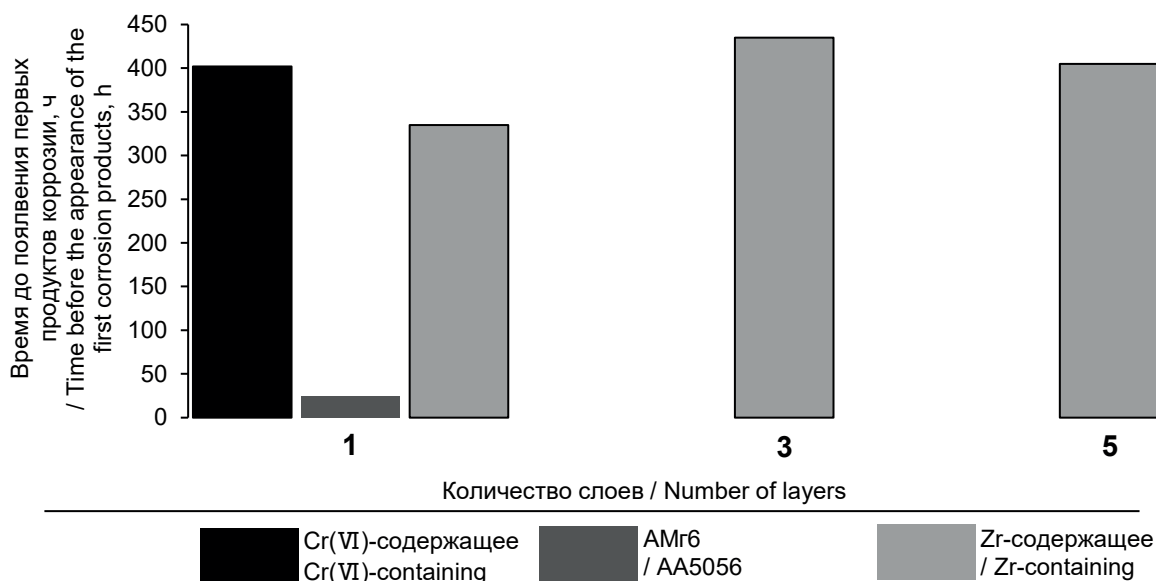


Рис. 6. Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана
Fig. 6. Results of corrosion tests in the salt mist chamber



– 402 ч. Таким образом, Zr-содержащие покрытия, нанесенные в 3 слоя, превосходят хроматные по защитной способности.

Выводы

1. Разработана технология нанесения противокоррозионного цирконийсодержащего золь-гель покрытия методом вытягивания на поверхности алюминиевого сплава АМг6.

2. Установлены оптимальные параметры нанесения: температура термообработки 300 °С, скорость вытягивания образца из золя 400...450 мм/мин, длительность обработки в золе 10 мин, позволяющие получать Zr-содержащее золь-гель покрытие, не уступающее по защитной способности и износостойкости хроматным пленкам.

3. Установлено оптимальное количество нанесённых слоев покрытия – 3.

4. С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов функциональных покрытий, обладающих защитными свойствами, и может быть использована в качестве функциональных покрытий, в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности, как альтернатива токсичным хроматным покрытиям.

Литература

1. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion Inhibition of Aluminium and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, No 5. – P. 379-399. doi:10.5006/1.3277570

2. Gheyhani S., Liang Y., Jing Y., Xu J. Q., et al. Chromate conversion coated aluminium as a light-weight and corrosion-resistant current collector for aqueous lithium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4, No 2 – P. 395-399.

3. Илларионова А.А. Алюминиевые сплавы и их термообработка при использовании в строительных конструкциях // XVIII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлословесов-молодых ученых. – Екатеринбург, 2017. – № 18. – С. 302-305.

4. Zhao J., Xia L., Sehgal A., Lu D. Effects of chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3 // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 140, No 1 – P. 51-57. doi:10.1016/S0257-8972(01)01003-9

5. Hughes A.E., Taylor R.J. Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy // Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 1997. – Vol. 25, No 4. – P. 223-234. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D

6. Gralak E., Szczepańska J., Winiarska K., Tylus W., Winiarski J. The effect of hexafluoro-zirconic acid concentration on the formation and corrosion resistance of trivalent chromium conversion coatings on $AlSi_{12}Cu_1(Fe)$ cast alloy // Journal home page for Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 38. – P. 108409. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108409>

7. Verdalet-Guardiola X., Saillard R., Fori B., Duluard S., Blanc C. Comparative analysis of the anticorrosive properties of trivalent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 167. – P. 108508. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108508>

8. Лушина М.В., Паршин С.Г. Инновационные технологии антикоррозионной защиты изделий из алюминиевых сплавов // Морской вестник. – 2011. – № 1(37). – С. 113-115.

9. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, No 5. – P. 379-399. doi:10.5006/1.3277570

10. Jeevahan J., Chandrasekaran M., Joseph B.G., Durairaj R.B., Mageshwaran G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // Journal of Coatings Technology and Research. – 2018. – Vol. 15. – P. 231-250. doi:10.1007/s11998-017-0011-x

11. Kuznetsov Y.I., Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Arkhipushkin I.A., Kazanskii L.P. Protecting aluminum from atmospheric corrosion via surface hydrophobization with stearic acid and trialkoxysilanes // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, No 4.



– P. 621-629.

12. Abrashov A., Grigoryan N., Korshak Y., Vagramyan T., Grafov O., Mezhuev Y. Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, No 11. – P. 1718. <https://doi.org/10.3390/met11111718>

13. Dehghanhadikolaei A., Ansary J., Ghoreishi R. Sol-gel process applications: A mini-review // *Proceedings of the Nature Research Society*. – 2018. – Vol. 2, No 1. – P. 02008-02029.

14. Zand R. Z., Verbeken K., Flexer V., Adriaens A. Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium–silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 145, No 3. – P. 450-460.

15. Васьевич В. В., Гайшун В. Е., Коваленко Д. Л., Сидский В. В. Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2011. – № 3(8). – С. 15-19.

16. Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М. Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2019. – Т. 27, № 2. – С. 59-68.

17. Guglielmi M. Sol-Gel Coatings on Metals // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8. – P. 443-449.

18. Nofz M. Alumina Thin Films // *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – P. 765-808.

19. Dervin S., Pillai S.C. An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels // *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. – 2017. – P. 1-22.

20. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 64 – P. 327-338.

21. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2009. – Vol. 49, No 2. – P. 180-185.

22. Xia W., Li N., Deng B., Zheng R. et al. Corrosion behavior of a sol-gel ZrO₂ pore-sealing film prepared on a micro-arc oxidized alu-

minum alloy // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No 8. – P. 11062-11067.

23. Abrashov A.A., Sundukova A.V., Zhilina O.V., Gavrilova N.N., Shloma O.A. Protective cerium-containing sol-gel coatings on hot-dip galvanized steel // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2023. – Vol. 12, No. 3. – P. 878-887.

24. Kaszuba M., McKnight D., Connah M., McNeil-Watson F. Measurement of particle sizes in the subnanometer range using dynamic light scattering. Springer Science, 2007.

25. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Москва: Издательство стандартов, 1990. – 40 с.

26. Roeseler A., Korte E. Infrared Spectroscopic Ellipsometry // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. – 2006. – P. 1065-1090.

27. Швец В.А., Слесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 3-4. – С. 72-84.

28. Laha P., Schram T., Terryn H. Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al // *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*. – 2002. – Vol. 34, No 1. – P. 677-680.

29. ASTM F735-2022 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method, 2022.

30. Шалдаев В.С., Малофеева А.Н., Давыдов А.Д. Определение скорости коррозии молибдена, рения и их сплавов в растворе хлорида натрия методом тафелевской экстраполяции // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1106-1110.

31. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. – P. 3202-3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

32. ASTM B117-19 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2019.

33. Checmanowski J. G., Szczygieł B. Effect of a ZrO₂ coating deposited by the sol-



gel method on the resistance of FeCrAl alloy in high-temperature oxidation conditions // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 139, No 2-3. – P. 944-952.

34. Евстропьев С. К., Никоноров Н. В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2018.

References

1. Kendig, M. W., Buchheit, R. G. (2003). Corrosion Inhibition of Aluminium and Aluminium Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *Corrosion*, 59(5), 379-399. doi:10.5006/1.3277570

2. Gheyhani, S., Liang, Y., Jing, Y., Xu, J. Q., et al. (2016). Chromate conversion coated aluminium as a light-weight and corrosion-resistant current collector for aqueous lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(2), 395-399.

3. Ilarionova, A. A. (2017). Aluminum alloys and their heat treatment when used in building structures. XVIII International scientific and technical *Ural School-seminar of metallologists-young scientists, Yekaterinburg, 18*, 302-305. (in Russ.)

4. Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D. (2001). Effects of chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, 140(1), 51-57. doi:10.1016/S0257-8972(01)01003-9

5. Hughes, A. E., Taylor, R. J. (1997). Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 25(4), 223-234. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D

6. Gralak, E., Szczepańska, J., Winiarska, K., Tylus, W., Winiarski, J. (2024). The effect of hexafluorozirconic acid concentration on the formation and corrosion resistance of trivalent chromium conversion coatings on $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}_1(\text{Fe})$ cast alloy. *Journal home page for Materials Today Communications*, 38, 108409. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108409>

7. Verdalet-Guardiola, X., Saillard, R., Fori, B., Duluard, S., Blanc C. (2020). Comparative analysis of the anticorrosive properties of tri-

valent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys. *Corrosion Science*, 167, 108508. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108508>

8. Lushina, M. V., Parshin, S. G. (2011). Innovative technologies for anti-corrosion protection of aluminum alloy products. *Marine Bulletin*, 1(37), 113-115. (in Russ.)

9. Kendig, M. W., Buchheit, R. G. (2003). Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coating. *Corrosion*, 59(5), 379-399. doi:10.5006/1.3277570

10. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Joseph, B.G., Durairaj, R.B., Mageshwaran, G. (2018). Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, 231-250. doi:10.1007/s11998-017-0011-x

11. Kuznetsov, Y. I., Semiletov, A. M., Chirkunov, A. A., Arkhipushkin, I. A., Kazanskii, L. P. (2018). Protecting aluminum from atmospheric corrosion via surface hydrophobization with stearic acid and trialkoxysilanes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92(4), 621-629.

12. Abrashov, A., Grigoryan, N., Korshak, Y., Vagramyan, T., Grafov, O., Mezhuev, Y. (2021). Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions. *Metals*, 11, 1718. <https://doi.org/10.3390/met11111718>

13. Dehghanghadikolaei, A., Ansary J., Ghoreishi R. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*, 2(1), 02008-02029.

14. Zand, R. Z., Verbeken, K., Flexer, V., Adriaens, A. (2014). Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium-silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 145(3), 450-460.

15. Vaskevich, V. V., Gaishun, V. E., Kovalenko, D. L., Sidsky, V. V. (2011). Protective sol-gel coatings with hydrophobic properties. *Problems of physics, mathematics and technology*, 3(8), 15-19. (in Russ.)

16. Grishina, E. P., Kudryakova, N. O., Ramenskaya, L. M. (2019). Application of the sol-gel method for applying an aluminum oxide coating to low-alloy steel. *Electroplating and surface treatment*, 27(2), 59-68. (in Russ.)



17. Guglielmi, M. (1997). Sol-Gel Coatings on Metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 443-449.
18. Nofz, M. (2018). Alumina Thin Films. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 765-808.
19. Dervin, S., Pillai, S. C. (2017). An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogel. *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, 1-22.
20. Wang, D., Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, 327-338.
21. Agafonov, A. V., Vinogradov, A. V. (2009). Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment. *Journal of sol-gel science and technology*, 49(2), 180-185.
22. Xia, W., Li, N., Deng, B., Zheng, R. et al. (2019). Corrosion behavior of a sol-gel ZrO₂ pore-sealing film prepared on a micro-arc oxidized aluminum alloy. *Ceramics International*, 45(8), 11062-11067.
23. Abrashov, A. A., Sundukova, A. V., Zhilina, O. V., Gavrilova, N. N., Shloma, O. A. (2023). Protective cerium-containing sol-gel coatings on hot-dip galvanized steel. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 12(3), 878-887.
24. Kaszuba, M., McKnight, D., Connah, M., McNeil-Watson, F. (2007). Measurement of particle sizes in the subnanometer range by dynamic light scattering. Springer Science.
25. GOST 9.302-88. (1990). Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods. (in Russ.)
26. Roeseler, A., Korte, E. (2006). Infrared Spectroscopic Ellipsometry. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 1065-1090.
27. Shvets, V. A., Spesivtsev, E. V., Rykhlit-sky, S. V., Mikhailov, N. N. (2009). Ellipsometry is a precision method for monitoring thin-film structures with subnanometer resolution. *Russian nanotechnology*, 4(3-4), 72-84. (in Russ.)
28. Laha, P., Schram, T., Terryn, H. (2002). Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 34(1), 677-680.
29. ASTM F735-2022. Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method. 2022.
30. Shaldaev, V. S., Malofeeva, A. N., Davydov, A. D. (2014). Determination of the corrosion rate of molybdenum, rhenium and their alloys in sodium chloride solution by Tafelian extrapolation. *Electrochemistry*, 50(10), 1106-1110. (in Russ.)
31. McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47, 3202-3215.
32. ASTM B117-19. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 2019.
33. Checmanowski, J. G., Szczygiel, B. (2013). Effect of a ZrO₂ coating deposited by the sol-gel method on the resistance of FeCrAl alloy in high-temperature oxidation conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2-3), 944-952.
34. Evstropyev, S. K., Nikonorov, N. V. (2018). *Liquid methods for obtaining optical nanomaterials*. Study guide. Saint Petersburg: ITMO University. (in Russ.)

Информация об авторах

Шлома Оксана Александровна, 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
Гаврилова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Жилина Ольга Викторовна, к.х.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Новиков Егор Владимирович, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Oksana A. Shloma, graduate student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation
Alexey A. Abrashov, Ph.D. in Technical Sciences, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Natalia N. Gavrilova, Doctor of Chemistry, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Olga V. Zhilina, Ph.D. in Chemistry, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Nelya S. Grigoryan, Ph.D. in Chemistry, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Egor V. Novikov, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
CORROSION PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

doi:10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-2

**Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия на стали,
полученного электрохимическим способом**

**Л.Е. Цыганкова^{1✉}, Л.Д. Родионова¹, А.А. Урядников¹,
Д.А. Горлов¹, И.А. Ломакина¹, Н.В. Шель²**

¹Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
392000, РФ, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

²Тамбовский государственный технический университет,
392000, РФ, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

e-mail: vits21@mail.ru

Аннотация. Исследована защитная эффективность супергидрофобного (СГФ) покрытия на стальном электроде, полученного путем электроосаждения меди и цинка с последующей обработкой в этанольном растворе миристиновой кислоты. СГФ покрытие характеризуется контактным углом смачивания, равным $157 \pm 2^\circ$. Коррозионные испытания проведены гравиметрическим методом в условиях 100% влажности, в дистиллированной воде, в газовой и жидкой фазах 1 и 3% растворов SO_2 , а также $NaCl$ (50 г/л) и NACE (г/л: $NaCl - 5$; $CH_3COOH - 0,25$) в присутствии 1 избыточной атмосферы CO_2 в течение 240 час. Супергидрофобное покрытие проявляет 100% защитный эффект Z при экспозиции образцов в условиях 100% влажности и в дистиллированной воде при практически постоянной величине контактных углов. В газовой фазе растворов $NaCl + CO_2$ и NACE + CO_2 защитный эффект равен 78 и 71% соответственно. В первом случае сохраняется супергидрофобность, во втором - гидрофобность, однако последующая выдержка на воздухе способствует восстановлению супергидрофобности. После испытаний в жидкой фазе сохраняется гидрофобность покрытия, но супергидрофобность не восстанавливается при выдержке на воздухе. В газовой фазе 1 и 3% растворов SO_2 Z равен 94 и 64% соответственно. В первом случае сохраняется супергидрофобность покрытия, во втором - гидрофобность, которая, однако, переходит в супергидрофобность при выдержке на воздухе. Поляризационные и импедансные измерения в растворе $NaCl$ в течение 168 час показали, что наличие СГФ покрытия на стальном электроде обуславливает замедление анодного процесса по сравнению с незащищенным электродом. Величина Z покрытия в начальный момент близка к 90% и уменьшается во времени, достигая 70% через 168 час.

Ключевые слова: сталь, коррозия, супергидрофобное покрытие, защитный эффект, контактный угол смачивания, влажность, оксид углерода (IV), оксид серы (IV), потенциодинамическая поляризация, импедансная спектроскопия

Для цитирования: Цыганкова Л.Е., Родионова Л.Д., Урядников А.А., Горлов Д.А., Ломакина И.А., Шель Н.В. Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия на стали, полученного электрохимическим способом // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 18-32. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-2>

Статья получена 14.10.2024. Принята к публикации 18.11.2024. Опубликована 01.12.2024.

Благодарность. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 1024042300021-5-2.4.2;4.1.1). Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

**Anti-corrosive properties of superhydrophobic coating on steel obtained
by electrochemical method**

**Liudmila E. Tsygankova^{1✉}, Liudmila D. Rodionova¹, Alexander A. Uryadnikov¹,
Denis A. Gorlov¹, Irina A. Lomakina¹, Natalia V. Shel²**

¹Derzhavin State University, 33, ul. Internatsyonalnaya, Tambov, 392000, Russian Federation

²Tambov State Technical University, 106, ul. Sovetskaya, Tambov, 392000, Russian Federation

e-mail: vits21@mail.ru

Abstract. The protective efficiency of a superhydrophobic (SHP) coating on a steel electrode obtained by electrodeposition of copper and zinc with subsequent treatment in an ethanol solution of myristic acid was studied in a number of environments. The SHP coating is characterized by a contact wetting angle equal to $157 \pm 2^\circ$. Corrosion tests were carried out gravimetrically under conditions of 100% humidity, distilled water, in the gas and liquid phases of 1 and 3% SO_2 solutions, as well as $NaCl$ (50 g/L) and NACE (g/L: $NaCl - 5$; $CH_3COOH - 0,25$) in the presence of 1 excess atmosphere of CO_2 for 240 h. The superhydrophobic coating exhibits 100% protective effect Z when samples are exposed to 100% humidity and distilled water at a virtually constant value of contact angles. In the gas phase of $NaCl + CO_2$ and NACE + CO_2 solutions, the protective effect is 78 and 71% respectively. In the first case, superhydrophobicity is retained, in the second - hydrophobicity, but subsequent exposure to air helps restore superhydrophobicity. After the liquid phase, the coating retains its hydrophobicity, but its superhydrophobicity is not restored when exposed to air. In the gas phase of 1 and 3% SO_2 solutions, Z is 94 and 64% respectively. In the first case, the coating retains its superhydrophobicity, while in the second case, it retains its hydrophobicity, which, however, turns into superhydrophobicity when exposed to air. Polarization and impedance measurements in a $NaCl$ solution for 168 hours showed that the presence of the SHP coating on the steel electrode causes a slowdown in the anodic process on the electrode compared to an unprotected electrode. The Z value of the coating at the initial moment is close to 90% and decreases over time, reaching 70% after 168 hours.

Keywords: steel, corrosion, superhydrophobic coating, protective effect, contact angle, humidity, carbon monoxide (IV), sulfur oxide (IV), potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy

For citation: Tsygankova, L. E., Rodionova, L. D., Uryadnikov, A. A., Gorlov, D. A., Lomakina, I. A., & Shel, N. V. (2024). Anti-corrosive properties of superhydrophobic coating on steel obtained by electrochemical method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 18-32. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-2>

Received October 14, 2024. Accepted for publication November 18, 2024. Published December 12, 2024.

Gratitude. The research was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic 1024042300021-5-2.4.2;4.1.1). The results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Scientific equipment of TSU named after G.R. Derzhavin.

Введение

Последние два десятилетия проводятся широкие исследования антикоррозионных свойств супергидрофобных покрытий (СГФ) на металлах. К супергидрофобным относятся покрытия, на которых краевой угол смачивания водой $\geq 150^\circ$. Предлагаются многочисленные способы получения электрохимическим путем супергидрофобных металлических покрытий на металлических субстратах. В качестве катодно-выделяемых металлов на защищаемых субстратах используются никель, цинк, медь, а также совместно осаждаемые никель и кобальт, медь и цинк. При этом возникает многомодальная шероховатость. Для придания супергидрофобных (СГФ) свойств на поверхность наносят гидрофобные агенты с низкой поверхностной энергией. В качестве таковых часто используются карбоновые кислоты с длинным углеводородным радикалом. В [1] СГФ цинковое покрытие было получено на образцах трубной стали посредством катодного осаждения цинка из раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (240 г/л) с Zn анодом, подкисленного до $pH=4$, при последовательном наложении плотности тока

4 А/дм² и 9 А/дм² с последующей обработкой в 0,01 М этанольном растворе перфтороктановой кислоты в течение 11 дней при комнатной температуре. Контактный угол на полученном СГФ Zn покрытии составлял $154,2^\circ$, угол скатывания был меньше 5° . Контактный угол, по данным авторов, сохранял величину больше 150° при хранении на воздухе в течение 80 дней. Антикоррозионные свойства покрытия не изучались. В [2] описано получение СГФ покрытия на железе при катодном осаждении цинка из раствора 0,01 М $Zn(CH_3COO)_2$ + 0,1 М $NaCl$ + 0,1 М HCl при потенциале -1,8 В в течение 1100 с с последующим отжигом при $180^\circ C$ в течение 70 мин. Отжиг позволил получить супергидрофобное покрытие с контактными углами $163 \pm 2^\circ$, углом скатывания $0 \pm 2^\circ$. При хранении на воздухе при комнатной температуре в течение года контактный угол сохранял величину в пределах $162...166^\circ$. Антикоррозионные свойства покрытия были исследованы в 3% растворе $NaCl$ методом потенциодинамической поляризации. Ток коррозии на образце с покрытием был на порядок меньше, чем на образце железа без покрытия, и на 2 порядка меньше, чем

на чистом цинке. Длительные исследования по антикоррозионному поведению не проводились. В [3] СГФ покрытие на стали было получено при катодном осаждении никеля из 0,5 М раствора $NiSO_4$ при плотности тока 60 А/дм² с последующей выдержкой в 0,02 М растворе стеариновой кислоты в течение 1 мин. Контактный угол составлял 154,4°, угол скатывания 2°. Антикоррозионные свойства полученного СГФ покрытия были оценены в 3,5% растворе $NaCl$ посредством потенциодинамической поляризации. Ток коррозии ($i_{кор}$) на образце с СГФ покрытием составлял $2,05 \cdot 10^{-5}$ мА/см² и был примерно в 3 раза ниже, чем на образце без покрытия. В [4] СГФ покрытие на низкоуглеродистой стали было получено на основе электроосажденного цинка. Вначале образец стали был оцинкован в растворе состава $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (1,55 М) + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (0,25 М) + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (0,06 М) с $pH=3,5$ при плотности тока 8 А/дм² при 25 °С. Затем, после активации оцинкованной стали в 10% растворе HCl в течение 20 с, на ней был осажден потенциостатически слой цинка из раствора $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0,02 М), KCl (1,25 М) при потенциалах -1300 и -1500 мВ. После этого для формирования СГФ покрытия образцы были промыты водой, высушены и погружены на сутки в 0,01 М этанольный раствор стеариновой кислоты. Полученные СГФ покрытия характеризуются контактным углом 153...156°. Испытания в камере солевого тумана показали, что после 148 часов экспозиции величина θ сохраняет значение $\geq 151^\circ$. При испытаниях в 0,5 М растворе $NaCl$ образцы потеряли супергидрофобность в первые 8 дней, но даже к концу месяца они сохранили гидрофобность с контактным углом $\theta = 143 \pm 5^\circ$. В [5] СГФ покрытие получено на трубной стали Х90 путем электроосаждения $Cu-Zn$ из раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $KNaC_4O_6H_4$ (100 г/л) и $NaOH$ (50 г/л) при соотношении $Zn^{2+}:Cu^{2+}=1:1$ с последующей выдержкой в растворе 2,5 М $KOH+0,12$ М $(NH_4)_2S_2O_8$ при 60 °С для получения иерархической структуры поверхности. После этого поверхность была обработана в 0,01 М этанольном растворе пентадекафтороктановой кислоты для придания супергидрофобности. Контактный угол СГФ покрытия составил 157°. Авторы рассчитали, что доля смоченных

участков на СГФ покрытии составляет 9,5%. Антикоррозионные свойства СГФ покрытия были оценены на основе поляризационных измерений в 3,5% растворе $NaCl$ после выдержки электрода с СГФ покрытием в растворе в течение 1 часа. Ток коррозии на СГФ электроде равнялся $4,128 \times 10^{-6}$ А/см² в отличие от незащищенного электрода, где $i_{кор} = 7,270 \times 10^{-6}$ А/см². Разница не слишком велика и не ясно, что будет наблюдаться после длительной выдержки в растворе. Авторы [6] предлагают способ получения СГФ покрытия без использования модификатора с низкой поверхностной энергией. Ими было получено СГФ покрытие на трубной стали Х90 путем катодного осаждения $Cu-Zn$ покрытия из такого же раствора, который использован в [5], и последующей выдержки на воздухе более 60 дней. Контактный угол покрытия $\theta=154,73^\circ$, угол скатывания порядка 6,5°. Появление супергидрофобности объясняется образованием оксидов CuO и ZnO , а также адсорбцией кислорода. Супергидрофобность сохранялась при нахождении образцов с покрытием в воде в течение 5 час, а также при повышенной температуре до 200 °С в течение 9 час. Плотность тока коррозии в 3,5% растворе $NaCl$ для образца с СГФ покрытием составляла $4,3115 \times 10^{-7}$ А/см², а в отсутствие покрытия $-1,4637 \times 10^{-6}$ А/см². Не ясно, насколько длительно пребывал образец в растворе. В большинстве исследований, как рассмотрено выше, защитная эффективность СГФ покрытий оценивается после 0,5- или 1- часовой экспозиции чаще всего в растворе хлорида натрия, по данным поляризационных или импедансных измерений. В редких случаях проводятся гравиметрические коррозионные испытания.

Целью данной работы является получение на стали Ст3 супергидрофобного покрытия электрохимическим методом и исследование его антикоррозионной эффективности при длительных испытаниях в разных средах.

Методика эксперимента

Супергидрофобное покрытие на стальных образцах получали при электроосаждении меди и цинка с учетом эксперимента, описанного в [6], с некоторой модификацией. Использованы образцы стали Ст3

(30×40×1 мм) состава, масс. %: $C - 0,28$; $Mn - 0,70$; $Si - 0,15$; $P - 0,04$; $S - 0,05$; $Cr - 0,30$; $Ni - 0,20$; $Cu - 0,20$, остальное Fe . Перед электроосаждением образцы шлифовали и обезжиривали ацетоном. Затем, для удаления оксидного слоя с поверхности, их выдерживали в 10% растворе H_2SO_4 в течение 2 мин. После этого образцы промывались дистиллированной водой и в качестве катода погружались в раствор состава $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (29 г/л) + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (25 г/л) + $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ (100 г/л) + $NaOH$ (50 г/л). Электроосаждение проводилось при плотности тока 8 A/дм^2 в течение 7 мин, полученное при этом $Cu-Zn$ покрытие было гидрофильным с краевым углом смачивания $44 \pm 1^\circ$. Промытый дистиллированной водой и высушенный образец выдерживался в течение часа в $0,1 \text{ M}$ этанольном растворе миристиновой кислоты. Морфология покрытия оценивалась посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (JSM 6390, JEOL, Япония). Использован также электронный микроскоп JCM-7000, JEOL, Япония, включающий энергетический дисперсионный спектроскоп (EDS), позволяющий оценить элементный состав поверхностного покрытия на металле. Краевые углы смачивания измерялись в 9 различных точках на поверхности при нанесении капель дистиллированной воды размером $3 \dots 4 \text{ мкл}$ с использованием тензиометра (Easy Drop, KRUSS, Германия).

Защитную эффективность полученного СГФ покрытия исследовали при комнатной температуре в течение 240 час (10 суток) гравиметрическим методом в условиях 100% влажности, в дистиллированной воде, в газовой и жидкой фазах растворов $NaCl$ (50 г/л) + CO_2 (1 избыточная атмосфера), $NACE + CO_2$ (1 избыточная атмосфера), 1% и 3% растворов SO_2 , а также электрохимическим методом в растворе $NaCl$ (50 г/л). $NACE$ – среда, используемая в Национальной Ассоциации инженеров-коррозионистов США, состава, г/л: $NaCl - 5$; $CH_3COOH - 0,25$. Продукты коррозии после испытаний были порошкообразного вида и легко удалялись кисточкой после высыхания поверхности.

Поляризационные потенциодинамические (скорость наложения потенциала $0,66 \text{ мВ/с}$) и импедансные измерения проводили по ме-

тодике, описанной в [7], через 15 мин после погружения электрода с СГФП в раствор и далее через каждые сутки в течение 168 часов без извлечения из раствора. Параллельно проводились измерения на стальном электроде без покрытия.

Величину защитного эффекта (Z , %) покрытия рассчитывали по формулам:

$$Z, \% = 100(K_0 - K_{\text{СГФП}})/K_0 \quad (1)$$

$$Z, \% = 100(i_0 - i_{\text{СГФП}})/i_0 \quad (2)$$

где $K_0(i_0)$ и $K_{\text{СГФП}}(i_{\text{СГФП}})$ – скорость (плотность тока) коррозии в отсутствие и в присутствии СГФ покрытия соответственно. Величины i_0 и $i_{\text{СГФП}}$ определяли на основе поляризационных кривых (ПК) путем экстраполяции их тателевских участков на потенциал коррозии.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Морфология покрытия, полученного на стальном электроде при электроосаждении $Cu-Zn$ и выдержке в растворе миристиновой кислоты, представлена на *рис. 1*. На поверхности видны крупные образования размером до $15 \dots 20 \text{ мкм}$ и значительно более мелкие, что свидетельствует о разноразмерной шероховатости поверхности. Просматриваемые пустоты способствуют захвату пузырьков воздуха, препятствующих проникновению жидкости к субстрату. Контактный угол полученного СГФ покрытия равен $157 \pm 2^\circ$. Содержание цинка в $Cu-Zn$ покрытии составляет 36%.

По данным профилометра, шероховатость (R_a) исходной стальной поверхности составила в среднем $0,594 \text{ мкм}$. После электроосаждения $Cu-Zn$ покрытия и модификации в растворе миристиновой кислоты R_a образца с СГФ покрытием, в среднем, увеличилась до $2,17 \text{ мкм}$.

На *рис. 2* приведен спектр СГФ покрытия на основе электроосаждения $Cu-Zn$, элементный состав которого подтверждает модификацию поверхности в растворе миристиновой кислоты.

Стабильность СГФ покрытия на поверхности стали была оценена путем промывания образцов в течение 10 минут потоком воды со скоростью 500 мл/мин , что привело к снижению величины контактного угла от

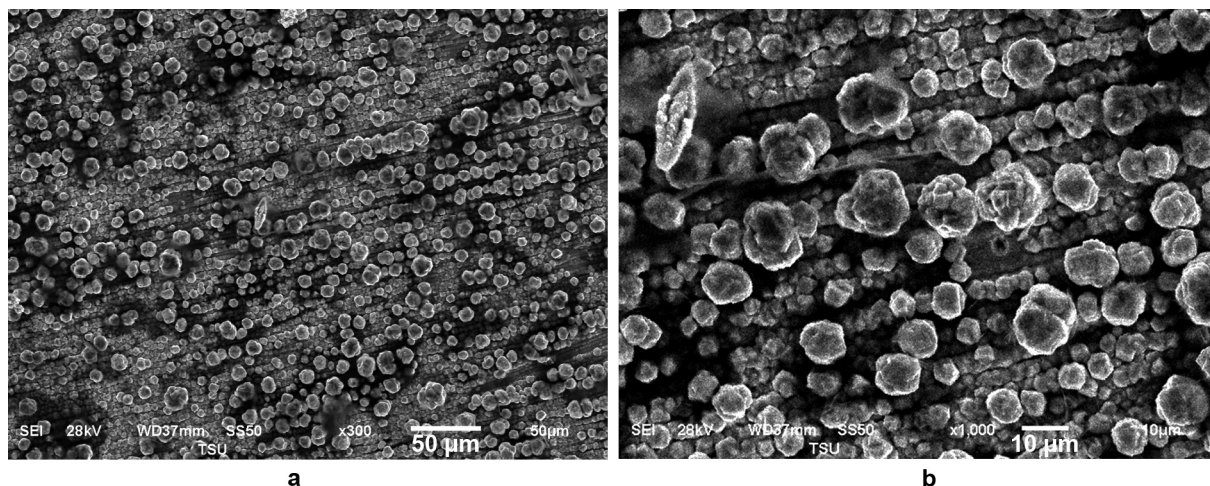
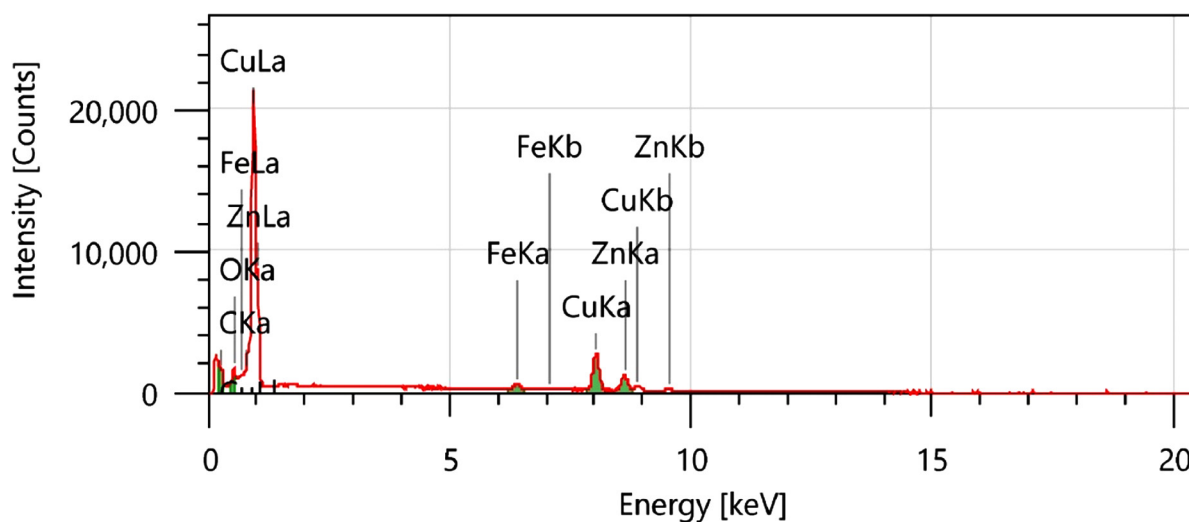


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности СГФ покрытия на основе электроосаждения *Cu-Zn*: а – x300, б – x1000

Fig. 1. SEM images of the surface of the *Cu-Zn* electrodeposited SHP coating: a – x300, b – x1000



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	4.88±0.11	20.39±0.46
O	K	2.09±0.08	6.56±0.24
Fe	K	3.04±0.14	2.73±0.12
Cu	K	57.71±0.91	45.55±0.72
Zn	K	32.28±0.81	24.77±0.62
Total		100.00	100.00

Рис. 2. Энергодисперсионный спектр СГФ покрытия на основе *Cu-Zn* и его элементный состав

Fig. 2. EDS spectrum of a *Cu-Zn*-based SHP coating and its elemental composition

159 до 148° , однако последующая выдержка на воздухе в течение 20 суток способствовала восстановлению супергидрофобности с $\theta = 154 \pm 1^\circ$.

Гравиметрические исследования

Деградация супергидрофобных покрытий сопровождается уменьшением статического краевого угла смачивания θ , поэтому о стабильности покрытия можно судить на основе изменения θ во времени.

Выдержка образцов стали с супергидрофобным покрытием в условиях 100%-ой

влажности в течение 10 суток не привела к потере массы и заметному изменению краевого угла смачивания. Последующая экспозиция на воздухе в течение 14 дней способствовала даже некоторому увеличению θ по сравнению с исходным значением (рис. 3).

Экспозиция образцов с супергидрофобным покрытием в дистиллированной воде в течение 10 суток, как и в условиях 100%-ой влажности, не привела к существенному снижению величины контактных углов (рис. 4). Потери массы образца отсутствовали. Внешний вид покрытий не изменился. При последующей

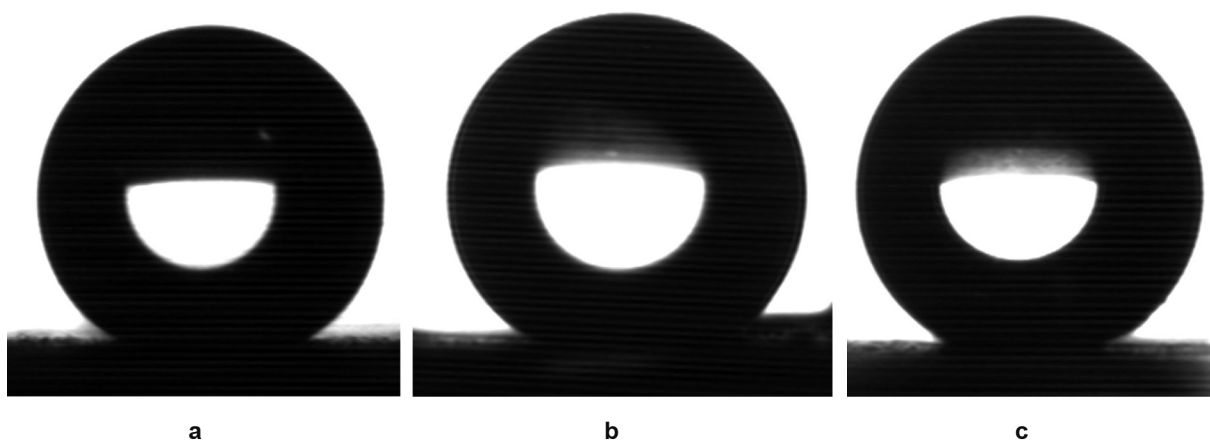


Рис. 3. Изображение капель воды на СГФ покрытии: а – исходное $\theta = 157^\circ$, б – через 10 суток экспозиции при 100%-ой влажности $\theta = 156^\circ$ и с – после 14 дней выдержки на воздухе $\theta = 157,5^\circ$

Fig. 3. Image of water droplets on a SHP coating: a – initial $\theta = 157^\circ$, b – after 10 days of exposure to 100% humidity $\theta = 156^\circ$ and c – after 14 days of exposure to air $\theta = 157,5^\circ$

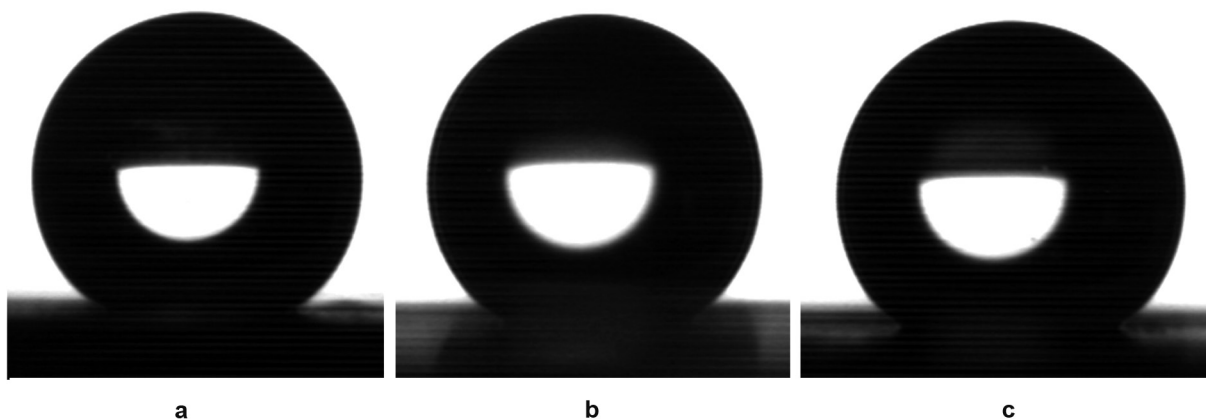


Рис. 4. Изображение капель воды на СГФ покрытии: а – исходное $\theta = 157^\circ$, б – через 10 суток экспозиции в дистиллированной воде $\theta = 155^\circ$ и с – после 38 дней выдержки на воздухе $\theta = 157^\circ$

Fig. 4. Image of water droplets on a SHP coating: a – initial $\theta = 157^\circ$, b – after 10 days of exposure to distilled water $\theta = 155^\circ$ and c – after 14 days of exposure to air $\theta = 157^\circ$

щей экспозиции на воздухе контактные углы приняли исходное значение.

Определенный интерес представляют коррозионные испытания углеродистой стали с исследуемым СГФ покрытием в жидкой и газовой фазах имитаторов пластовых вод нефтегазовых месторождений, в качестве которых использованы высокоминерализованная солевая среда (50 г/л NaCl) и среда NACE, насыщенные CO_2 до 1 избыточной атмосферы. Как видно из табл. 1, скорость коррозии в газовой и жидкой фазах NACE выше, чем в хлоридной среде. При этом покрытия более устойчивы в газовой фазе растворов, что может быть связано с более трудным отводом продуктов коррозии с поверхности. Защитная эффективность покрытия примерно в 2 раза выше в газовой

фазе растворов, чем в жидкой.

Краевой угол смачивания покрытия снижается в газовой фазе раствора NaCl на 3° с сохранением супергидрофобности и на 8° в газовой фазе NACE. В жидких фазах краевой угол снизился примерно на 24 и 30° соответственно, в средах NaCl и NACE, однако, гидрофобность покрытия сохранилась (табл. 2). Последующая экспозиция образцов с покрытием на воздухе привела через 35 суток к восстановлению супергидрофобности на образцах, экспонированных в газовой фазе среды NACE (рис. 5). Эти данные подтверждают описанные в литературе явления возникновения или увеличения супергидрофобности при выдержке на воздухе [6, 8-10]. У образцов, экспонированных на воздухе после испытаний в жидких фазах обе-

Таблица 1. Скорость коррозии стали и защитный эффект СГФП в средах 50 г/л NaCl и NACE, насыщенных CO_2 (1 изб. атм.), в газовой (числитель) и жидкой (знаменатель) фазах в течение 10 суток (240 час)

Table 1. Steel corrosion rate and the protective effect of SHP coating in 50 g/L NaCl and NACE environments, saturated with CO_2 (1 atm.), in gas (numerator) and liquid (denominator) phases for 10 days (240 hours)

Среда / Medium	Образец / Sample	K , г/(м ² ·час) / K , g/(m ² ·h)	Z, %
50 г/л NaCl+ CO_2 / 50 g/l NaCl+ CO_2	Сталь / Steel	0,0515 / 0,131	-
	Сталь с СГФП / Steel with SHP coating	0,0111 / 0,0731	78 / 44
NACE+ CO_2	Сталь / Steel	0,0832 / 0,143	-
	Сталь с СГФП / Steel with SHP coating	0,0239 / 0,0913	71 / 36

Таблица 2. Изменение исходных (θ_0) краевых углов смачивания СГФ покрытия после выдержки в среде (θ_1) и хранения на воздухе в течение 14 (θ_2), 28 (θ_3), 35 суток (θ_4)

Table 2. Change in the initial (θ_0) contact angles of wetting of the SHP coating after exposure to the medium (θ_1) and storage in air for 14 (θ_2), 28 (θ_3), 35 (θ_4) days

Среда / Medium	Фаза / Phase	θ_0	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
NaCl+ CO_2	Газ / Gas	157	154	155	155,4	155,9
	Жидкость / Liquid	155	130	137	142,8	143
NACE+ CO_2	Газ / Gas	156	148	151,9	155	155,6
	Жидкость / Liquid	155	123	128	136,2	139

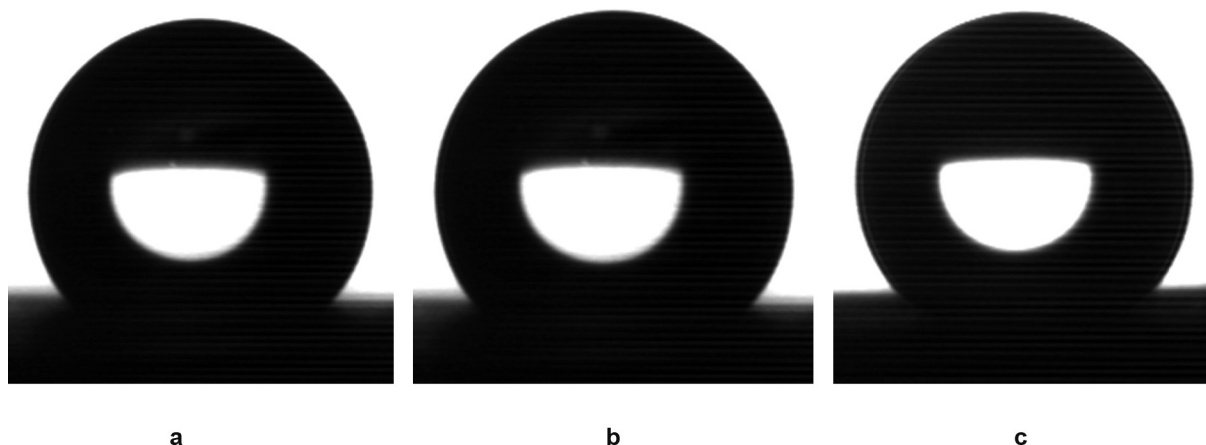


Рис. 5. Изображение капель воды на СГФ покрытия: а – исходное $\theta = 156^\circ$, б – через 10 суток экспозиции в газовой фазе раствора NACE + CO_2 $\theta = 148^\circ$ и с – после 35 дней выдержки на воздухе $\theta = 155,6^\circ$

Fig. 5. Image of water droplets on the SHP coating: a – initial $\theta = 156^\circ$, б – after 10 days of exposure to the gas phase of the NACE + CO_2 solution $\theta = 148^\circ$ and с – after 35 days of exposure to air $\theta = 155,6^\circ$

их сред, повысилась гидрофобность, но супергидрофобность не восстановилась (табл. 2).

Представляет интерес проведение коррозионных испытаний стали с исследуемым СГФ покрытием в жидкой и газовой фазах растворов SO_2 , поскольку этот оксид серы присутствует практически в любой атмосфере: $ПДК_{с.с.} = 0,05 \text{ мг/м}^3$, $ПДК_{п.з.} = 10 \text{ мг/м}^3$ [11]. Большие концентрации SO_2 в воздухе наблюдаются в заводских атмосферах, вблизи производств, связанных с сульфидами металлов. Коррозионная агрессивность SO_2 по отношению к металлам особенно проявляется при высокой влажности воздуха, что связывается с подкислением среды и его участием в качестве катодного депполяризатора. Вследствие растворимости SO_2 в воде, его исходная концентрация отличается от равновесной. Как показано в [12], при исходной концентрации SO_2 , равной 1 и 3 об.%, его равновесная концентрация в воздухе равна 0,001 и 0,008 об.% при pH в жидкой фазе, равном 3,5 и 2,8 соответственно, вследствие образования сернистой кислоты при взаимодействии SO_2 с водой:



В табл. 3 приведены величины скорости коррозии стали и защитного эффекта

супергидрофобного покрытия в жидкой и газовой фазах в присутствии SO_2 . Видно, что скорость коррозии незащищенной стали в газовой фазе выше, чем в жидкой, а при наличии покрытия – ниже при 1% исходной концентрации SO_2 и незначительно выше при 3%. Защитная эффективность покрытия достаточно высокая (94%) в газовой фазе при более низкой концентрации SO_2 . В жидкой фазе при обеих концентрациях величина Z незначительная.

Величина краевого угла смачивания уменьшилась незначительно после эксперимента в газовой фазе с более низкой концентрацией SO_2 с сохранением супергидрофобности, при более высокой концентрации оксида серы снижение θ привело к потере супергидрофобности, но сохранению гидрофобности. После эксперимента в жидкой фазе растворов SO_2 контактные углы на СГФ покрытии уменьшились на 21 и 39° при 1 и 3% концентрациях оксида серы. Это привело к потере супергидрофобности, однако гидрофобность сохранилась (табл. 4). При последующей экспозиции на воздухе на образцах после газовой фазы 3% раствора SO_2 супергидрофобность восстановилась ($\theta = 153,3^\circ$). У образцов после жидкой фазы обоих растворов контактный угол значительно увеличился, но супергидрофобность не восстановилась (табл. 4).

Таблица 3. Скорость коррозии и защитный эффект СГФ покрытия на стали Ст3 в газовой (числитель) и жидкой (знаменатель) фазах SO_2 растворов при продолжительности 240 час

Table 3. Corrosion rate (K) of steel samples without and with SHP coating and its protective effect (Z) in the gas (numerator) and liquid (denominator) phases of SO_2 solution for 10 days

$C(SO_2)$, исх / $C(SO_2)$, равн, об. %	Образец / Sample	K, г/(м ² ·час) / K,g/(m ² ·h)	Z, %
1,0 / 0,001	Сталь / Steel	0,118 / 0,058	-
	Сталь с СГФП / Steel with SHP coating	0,0066 / 0,0451	94 / 22
3,0 / 0,008	Сталь / Steel	0,226 / 0,092	-
	Сталь с СГФП / Steel with SHP coating	0,0839 / 0,0812	63 / 12

Таблица 4. Изменение исходных (θ_0) краевых углов смачивания СГФ покрытия после выдержки в среде с SO_2 (θ_1) и хранения на воздухе в течение 14 (θ_2), 28 (θ_3), 35 суток (θ_4)

Table 4. Change in the initial (θ_0) contact angles of wetting of the SHP coating after exposure to the medium (θ_1) and storage in air for 14 (θ_2), 28 (θ_3), 35 (θ_4) days

Среда / Medium	Фаза / Phase	θ_0	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
1,0 / 0,001	Газ / Gas	155	154	155,3	155,4	155,2
	Жидкость / Liquid	155	134	137,8	140	140,9
3,0 / 0,008	Газ / Gas	155	142	147,6	152,7	153,3
	Жидкость / Liquid	155	116	126,7	131,8	133,7

Изображение капель воды на поверхности СГФ покрытия после выдержки образцов в газовой и жидкой фазах 3% раствора SO_2 приведено на рис. 6. Внешний вид изображений свидетельствует о большей агрессивности жидкого раствора.

Таким образом, после испытаний в газовой фазе исследуемых растворов состояние супергидрофобного покрытия изменяется незначительно и супергидрофобность восстанавливается после выдержки на воздухе. Можно полагать, что причиной восстановления супергидрофобности является адсорбция из воздуха углеводородов, как это было показано в [9], когда РФЭС анализ, выполненный авторами после выдержки на воздухе электроосажденного Ni-Co покрытия, показал

наличие на поверхности фрагментов углеводородов C-C-H, COOH/C-O, при этом возникла супергидрофобность покрытия.

Электрохимические исследования защитной эффективности СГФ покрытия *Поляризационные измерения*

На рис. 7 приведены ПК, полученные на электроде без покрытия и с покрытием через разные промежутки времени нахождения в растворе NaCl (50 г/л).

После 15-минутного нахождения в растворе потенциал коррозии $E_{кор}$ незащищенной стали близок к -0,42 В, коррозия металла протекает в активном состоянии. Тафелевские коэффициенты наклона b_a и b_k равны соответственно 0,030 и 0,075, а $i_{кор}^a = 0,4196$ А/м². $E_{кор}$ стали с

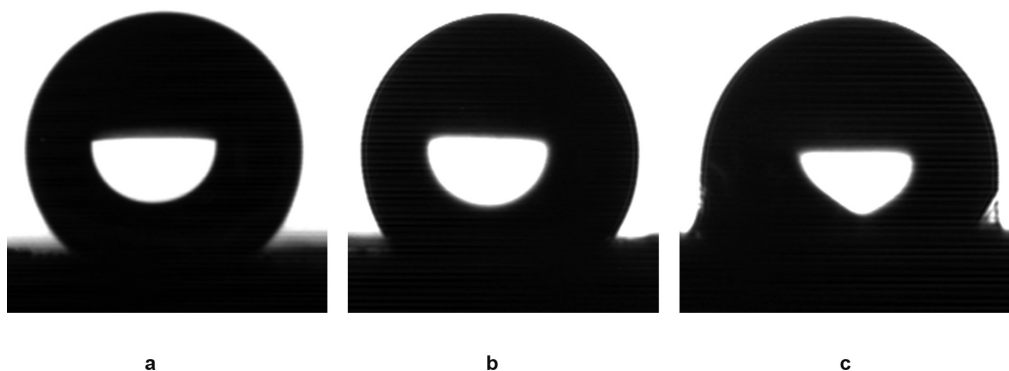


Рис. 6. Изображение капель воды на поверхности СГФ покрытия: а – исходное $\theta=155^\circ$, б – после выдержки в газовой фазе 3% раствора SO_2 $\theta=142^\circ$, с – после соответствующей жидкой фазы $\theta=116^\circ$

Fig. 6. Image of water droplets on the surface of the SHP coating: initial $\theta=155^\circ$ (a), after exposure to the gas $\theta=142^\circ$ (b) and liquid $\theta=116^\circ$ (c) phases of the 3% SO_2 solution

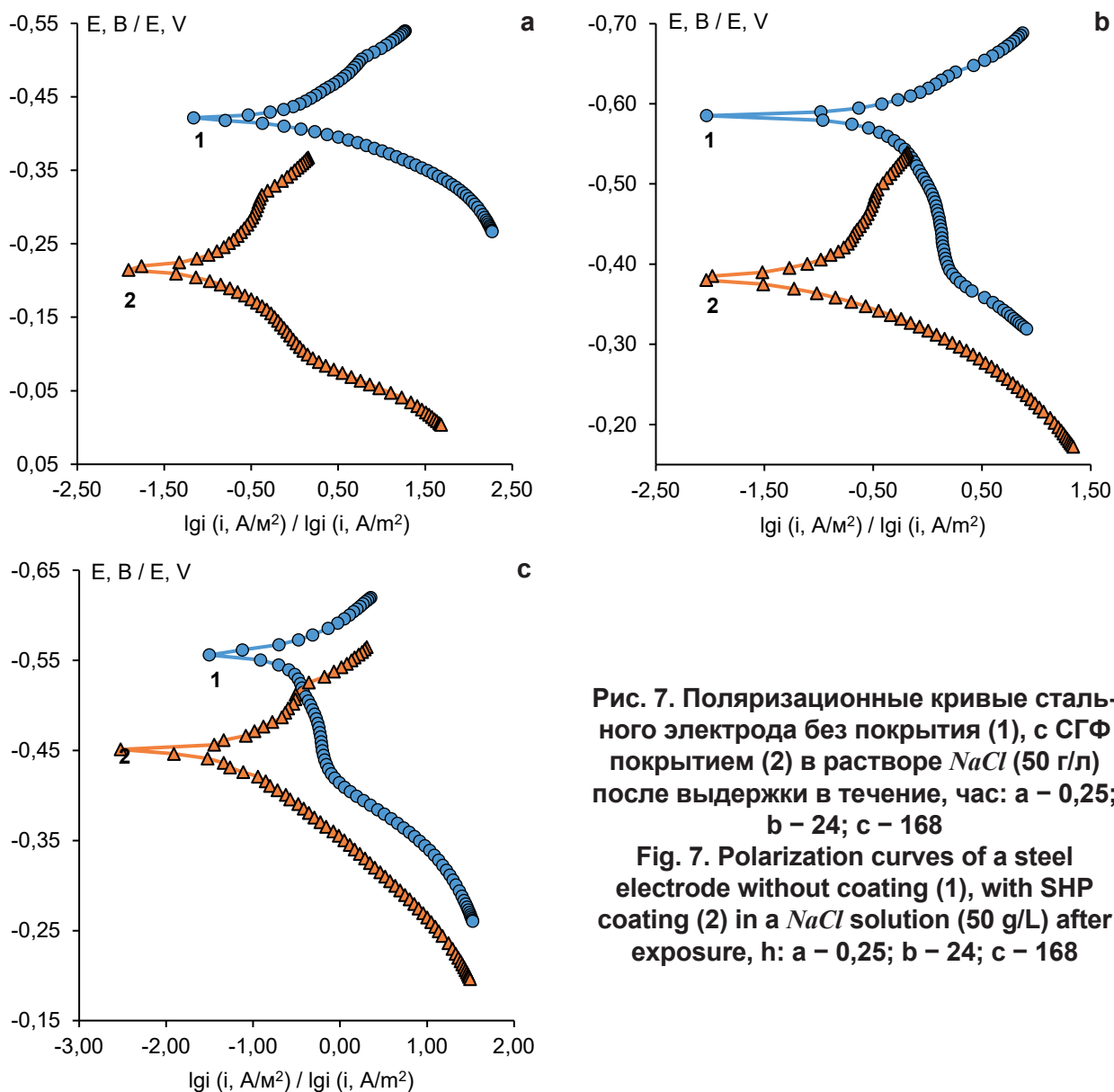


Рис. 7. Поляризационные кривые стального электрода без покрытия (1), с СГФ покрытием (2) в растворе $NaCl$ (50 г/л) после выдержки в течение, час: а – 0,25; б – 24; с – 168

Fig. 7. Polarization curves of a steel electrode without coating (1), with SHP coating (2) in a $NaCl$ solution (50 g/L) after exposure, h: a – 0,25; b – 24; c – 168

СГФ покрытием через 15 мин после погружения в раствор близок к $-0,22$ В при b_a и b_{k^3} равных соответственно $0,078$ и $0,070$ В, $i_{кор} = 0,0608$ А/м². Защитный эффект Z СГФП равен 86% (рис. 7а, кривые 1, 2). При сравнении кривых 1 и 2 на рис. 7а видно, что при наличии покрытия сильно заторможена анодная реакция по сравнению с незащищенной сталью, что видно по большому смещению анодных кривых друг относительно друга.

После 24-часовой выдержки в той же среде $E_{кор}$ электрода без покрытия снижается до $-0,58$ В, а с СГФ покрытием - до $-0,38$ В (рис. 7б, кривые 1 и 2). По-прежнему на электроде с покрытием заторможена анодный процесс. $i_{кор}$ электрода без покрытия уменьшилась до $0,174$ А/м², а с покрытием до $0,0455$ А/м². Это привело к снижению величины Z СГФ покрытия до 74% .

Последующая выдержка электродов в солевой среде в течение 6 суток характеризуется колебаниями $E_{кор}$ в пределах $-0,55...-0,56$ В для незащищенного образца, а для

образца с покрытием наблюдается смещение $E_{кор}$ в отрицательную область и через 168 ч он принимает значение $-0,45$ В (рис. 7с, кривая 2). $E_{кор}$ электрода без покрытия к этому времени имеет величину $-0,56$ В (рис. 7с, кривая 1). По-прежнему на электроде с покрытием заторможена анодный процесс по сравнению с незащищенной сталью, однако разница в расположении ПК значительно уменьшилась по сравнению с 24 часовой ситуацией. При $i_{кор} = 0,1303$ А/м² на стальном электроде и $0,0427$ А/м² на электроде с покрытием защитная эффективность покрытия снизилась до 67% .

Таким образом, СГФ покрытие на стальном электроде при его непрерывном нахождении в солевой среде в течение 168 час и периодической поляризации в анодном и катодном направлениях проявляет к концу периода достаточно высокий защитный эффект.

Импедансные исследования

На рис. 8 приведены годографы, изме-

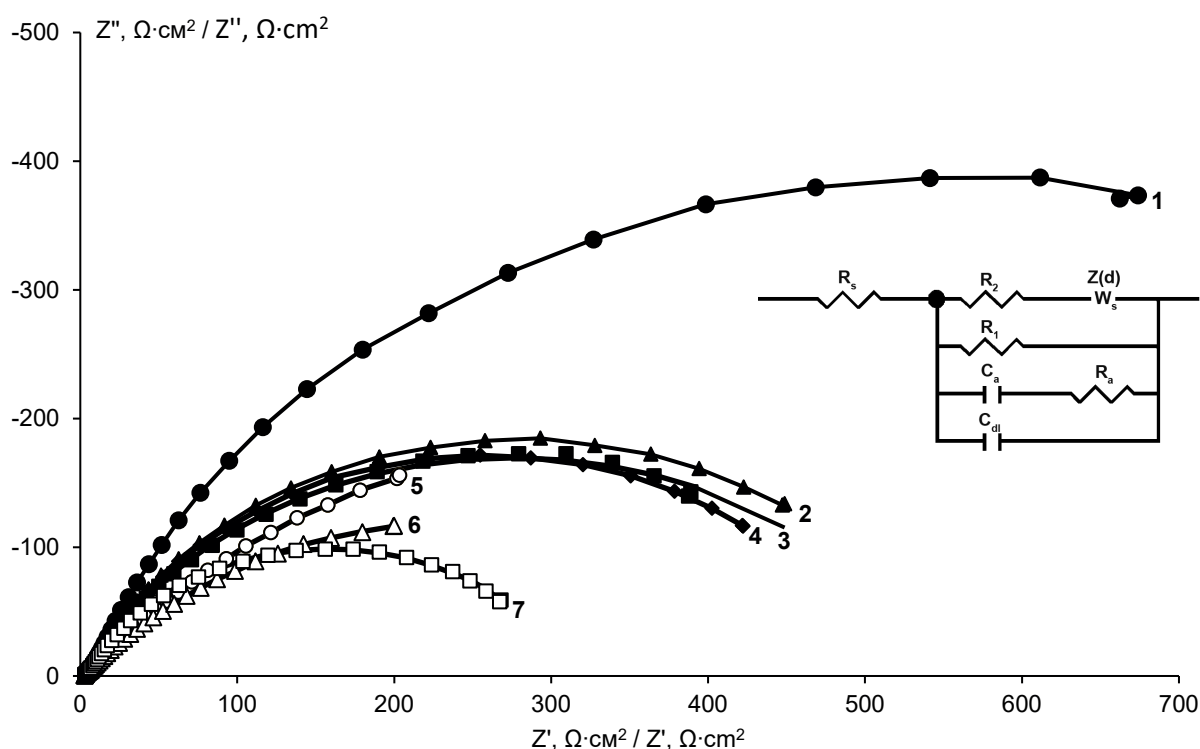


Рис. 8. Диаграмма Найквиста стального электрода с СГФ покрытием в растворе 50 г/л NaCl при $E_{кор}$ и эквивалентная схема, моделирующая поведение электрода. Время экспозиции в растворе, час: 1 – 0,25; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 72; 5 – 96; 6 – 120; 7 – 168

Fig. 8. Nyquist diagram of a steel electrode with SHP coating in a medium of 50 g/L NaCl at E_{cor} and equivalent circuit simulating the behavior of a steel electrode in test solution. Exposure time of the electrode to the solution, hours: 1 – 0,25; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 72; 5 – 96; 6 – 120; 7 – 168

Таблица 5. Численные значения элементов эквивалентной схемы для стального электрода с СГФ покрытием в растворе NaCl (50 г/л)

Table 5. Numerical values of elements of the equivalent circuit of the steel electrode with SHP coating in NaCl solution (50 g/L)

Элемент / Element	Продолжительность экспозиции образцов в растворе, ч / Duration of sample exposure in solution, h						
	0,25	24	48	96	120	144	168
$R_s, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ / $R_s, \text{ }\Omega\cdot\text{см}^2$	4	3,3	3,1	3,3	2,7	2,7	3,1
$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ / $R_2, \text{ }\Omega\cdot\text{см}^2$	5,9	6,4	5,2	7,2	3,6	2,6	4,7
$R_a, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ / $R_a, \text{ }\Omega\cdot\text{см}^2$	11274	7351	4597	7217	1630	1713	5318
$\tau_d, \text{ s}$	41,1	28,4	24,9	26,7	47,7	47,8	28,3
p_d	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,7
$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ / $R_1, \text{ }\Omega\cdot\text{см}^2$	1106	551,5	550,7	507,9	764,7	472,7	312,4
$C_a, \text{ мкФ/см}^2$ / $C_a, \text{ }\mu\text{F/cm}^2$	133,6	112,5	97,6	116,8	77,0	72,7	98,2
$R_a, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ / $R_a, \text{ }\Omega\cdot\text{см}^2$	2,2	2,2	2,0	2,5	2,1	1,6	2,0
$C_{dl}, \text{ мкФ/см}^2$ / $C_{dl}, \text{ }\mu\text{F/cm}^2$	69,4	69,3	72,7	76,6	79,5	72,7	68,5
$s, \%$	3	3,4	3,9	2,9	3	3,2	3,5
R_p	1007,2	513,0	491,9	474,5	520,9	370,6	295,1
$Z, \%$	91,6	83,4	76,9	74,3	84,5	82,0	72,3

ренные на Ст3 электроде с СГФ покрытием в растворе NaCl (50 г/л), и эквивалентная схема, моделирующая поведение электрода. В эквивалентной схеме R_1 – сопротивление переноса заряда в анодной реакции, цепочка R_a-C_a описывает импедансный ответ многостадийной реакции ионизации железа. Процесс катодного восстановления кислорода описывается схемой Эршлера-Рендлса с последовательно соединенными сопротивлением R_2 и диффузионным импедансом Z_d .

Радиус годографов уменьшается с увеличением времени выдержки электрода в растворе, что свидетельствует об увеличе-

нии скорости коррозии. На основе численных значений элементов эквивалентной схемы (табл. 5) рассчитано поляризационное сопротивление R_p по формуле:

$$R_p = [R_1 \cdot (R_2 + R_d)] / (R_1 + R_2 + R_d), \quad (3)$$

используемое для расчета защитного эффекта СГФ покрытия (табл. 5):

$$Z, \% = 100 (R_{p, \text{СГФП}} - R_{p,0}) / R_{p, \text{СГФП}}, \quad (4)$$

где $R_{p, \text{СГФП}}$ и $R_{p,0}$ – поляризационное сопротивление импеданса в присутствии и в отсутствие СГФ покрытия на образцах стали соответственно.

Из табл. 5 следует, что сопротивление переноса заряда в катодной реакции R_2 значительно меньше сопротивления массопереноса R_D . Это свидетельствует о восстановлении кислородного депольризатора с преобладанием диффузионных ограничений. R_a , τ_d и p_d – параметры диффузионного импеданса:

$$Z_d = R_d \frac{\tanh(j\omega\tau_d)^{p_d}}{(j\omega\tau_d)^{p_d}}. \quad (5)$$

Параметр p_d заметно отличается от 0,5, что, вероятно, отражает неоднородность диффузионного слоя. Сопротивление переноса заряда в анодной реакции R_1 значительно выше R_2 , что говорит об анодном контроле процесса и согласуется с данными поляризационных измерений. R_1 имеет тенденцию к снижению во времени, свидетельствуя о росте скорости растворения электрода с увеличением времени экспозиции. Приведенные в табл. 5 величины защитной эффективности СГФ покрытия на стальных образцах удовлетворительно согласуются с соответствующими величинами, рассчитанными на основе поляризационных кривых.

Заключение

Защитная эффективность супергидрофобного покрытия, полученного на Ст3 электроде на основе электроосаждения Cu и Zn с последующей модификацией в растворе миристиновой кислоты, с контактным углом $157 \pm 2^\circ$, изучена гравиметрическим методом в ряде сред в течение 240 часов.

Супергидрофобное покрытие проявляет 100% защитный эффект Z при экспозиции образцов в условиях 100% влажности и дистиллированной воде при практически неизменной величине контактных углов.

Экспозиция стальных образцов с исследуемым СГФ покрытием в газовой фазе растворов $NaCl$ (50 г/л) + CO_2 и NACE + CO_2 характеризуется защитным эффектом 78 и 71% соответственно. В первом случае сохраняется супергидрофобность, во втором – гидрофобность, однако последующая выдержка на воздухе способствует восстановлению супергидрофобности.

Защитный эффект СГФ покрытия в газовой фазе 1 и 3% растворов SO_2 равен 94 и 64% соответственно. В первом случае со-

храняется супергидрофобность покрытия, во втором – гидрофобность, которая, однако, переходит в супергидрофобность при выдержке на воздухе.

Электрохимические исследования посредством поляризационных измерений и импедансной спектроскопии в растворе $NaCl$ в течение 168 час показали, что наличие СГФ покрытия обуславливает замедление анодного процесса на электроде по сравнению с незащищенным электродом. Величина Z покрытия в начальный момент близка к 90% и снижается до 70% через 168 час.

Исследуемое СГФ покрытие может успешно использоваться для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии в условиях 100%-ой влажности и наличия высоких концентраций в воздухе CO_2 и SO_2 .

Литература

1. Li, H., Yu, S., Han, X., Zhang, S., Zhao, Y. A simple method for fabrication of bionic superhydrophobic zinc coating with crater-like structures on steel substrate // J. Bionic Eng. – 2016. – V. 13. – P. 622-630. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(16\)60333-5](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(16)60333-5)
2. Gao H., Lu S., Xu W., Szunerits S., Boukherroub R. Controllable fabrication of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 40657-40667. doi:10.1039/c5ra02890f
3. Tan J., Hao J., An Z., Liu C. Simple Fabrication of Superhydrophobic Nickel Surface on Steel Substrate via Electrodeposition // Int. J. Electrochem. Sci. – 2017. – V. 12. – P. 40-49. doi:10.20964/2017.01.15
4. Polyakov N.A., Botryakova I.G., Glukhov V.G., Red'kina G.V., Kuznetsov Yu.I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 421. – P. 127775. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.127775>
5. Li H., Yu S., Han X., Zhao Y. A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning, anticorrosion, and anti-scaling properties. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2016. – V. 503. – P. 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.029>
6. Li H., Yu S., Hu J., Yin X. Modifier-free fabrication of durable superhydrophobic electrodeposited Cu-Zn coating on steel substrate



with self-cleaning, anti-corrosion and anti-scaling properties // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 481. – P. 872-882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.123>

7. Цыганкова Л.Е., Брыксина В.А., Аলেখина О.А., Шель Н.В. Защитная эффективность оме-празола против сероводородной коррозии углеродистой стали // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2022. – Т. 27, № 4. – С. 36-44. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-4

8. Esmailzadeh S., Khorsand S., Raeissi K. and Ashrafizadeh F. Microstructural evolution and corrosion resistance of SHP electrodeposited nickel films // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – V. 283. – P. 337-346. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.11.005

9. Khorsand S., Raeissi K., Ashrafizadeh F., Arenas M.A., Conde A. Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel-cobalt alloy films // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 364. – P. 349-357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.122>

10. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L. and Emelyanenko A.M. Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – P.10113-10123. doi:10.1021/acsnano.7b04634

11. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. – 528 с.

12. Tsygankova L.E., Uryadnikov A.A., Rodionova L.D. and Uryadnikova M.N. On the duration of the protective effectiveness of superhydrophobic coatings // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2023. – V. 12, no. 3. – P. 1211-1223. doi:10.17675/2305-6894-2023-12-3-23

References

1. Li, H., Yu, S., Han, X., Zhang, S., Zhao, Y. (2016). A simple method for fabrication of bionic superhydrophobic zinc coating with crater-like structures on steel substrate. *J. Bionic Eng.*, 13, 622-630. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(16\)60333-5](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(16)60333-5)

2. Gao, H., Lu, S., Xu, W., Szunerits, S., Boukherroub, R. (2015). Controllable fabrica-

tion of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates. *RSC Adv*, 5, 40657-40667. doi:10.1039/c5ra02890f

3. Tan, J., Hao, J., An, Z., Liu, C. (2017). Simple Fabrication of Superhydrophobic Nickel Surface on Steel Substrate via Electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, 12, 40-49. doi:10.20964/2017.01.15

4. Polyakov, N. A., Botryakova, I. G., Glukhov, V. G., Red'kina, G. V., Kuznetsov, Yu. I. (2021). Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127775. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.127775>

5. Li, H., Yu, S., Han, X., Zhao, Y. (2016). A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning, anticorrosion, and anti-scaling properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 503, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.029>

6. Li, H., Yu, S., Hu, J., Yin, X. (2019). Modifier-free fabrication of durable superhydrophobic electrodeposited Cu-Zn coating on steel substrate with self-cleaning, anti-corrosion and anti-scaling properties. *Appl. Surf. Sci*, 481, 872-882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.123>

7. Tsygankova, L. E., Bryksina, V. A., Alekhina, O. A., and Shel, N. V. (2022). Protective efficacy of omeprazole against hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. *Theory and practice of corrosion protection*, 27 (4), 36-44. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-4 (in Russ.)

8. Esmailzadeh, S., Khorsand, S., Raeissi, K. and Ashrafizadeh, F. (2015). Microstructural evolution and corrosion resistance of SHP electrodeposited nickel films. *Surf. Coat. Technol*, 283, 337-346. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.11.005

9. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., Arenas, M.A., Conde, A. (2016). Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel-cobalt alloy films. *Appl. Surf. Sci.*, 364, 349-357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.122>

10. Boinovich, L. B., Modin, E. B., Sayfutdinova, A. R., Emelyanenko, K. A., Vasiliev, A. L. and Emelyanenko, A. M. (2017). Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechan-



ical and chemical properties. *ACS Nano*, 11, 10113-10123. doi:10.1021/acsnano.7b04634}

11. Bespamyatnov, G. P., Krotov, Yu. A. (1985). *Predelno dopustimye kontsentratsii khimicheskikh vestchestv v okruzhayustchei srede (Maximum permissible concentrations of chemical substances in the environment)*. L.:

Chemistry. 528 p. (in Russ.)

12. Tsygankova, L. E., Uryadnikov, A. A., Rodionova, L. D. and Uryadnikova, M. N. (2023). On the duration of the protective effectiveness of superhydrophobic coatings. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 12(3), 1211-1223. doi:10.17675/2305-6894-2023-12-3-23

Информация об авторах

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

Родионова Людмила Дмитриевна, аспирант кафедры химии, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

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

Горлов Денис Анатольевич, студент химического отделения, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Ломакина Ирина Андреевна, студент химического отделения, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

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

Information about authors

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

Lyudmila D. Rodionova, postgraduate student of the Department of Chemistry, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Alexander A. Uryadnikov, Ph.D. in Chemistry, associate professor, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Denis A. Gorlov, student of Department of Chemistry, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Irina A. Lomakina, student of Department of Chemistry, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

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

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

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)
Стоимость 520 руб.

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

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

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

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



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
CORROSION PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

doi:10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-3

Тиоамидные соединения как присадки к нефтяным маслам

З.С. Аллахвердиев

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

e-mail: sultanelioglu@gmail.com

Аннотация. Тиоамиды широко используются в химической промышленности, технике и в сельском хозяйстве благодаря своей реакционной способности и химическим свойствам. Однако эти соединения мало изучены в качестве присадок, используемых для улучшения качества масел, применяемых в машинах и механизмах.

С этой целью были проведены научные исследования в направлении изучения повышения антикоррозионных и противоизносных свойств *n*-хлорфенилтиоацетамидов в качестве присадок к смазочным маслам.

Они являются незаменимым сырьем в производстве резины в качестве ускорителей вулканизации, флотореагентов и компонентов консервирующих жидкостей. Исследования показали, что тиоамиды, такие как *n*-хлорфенилтиоацетамид, мало изучены в качестве присадок для улучшения качества смазочных, гидравлических и минеральных масел нефтяного происхождения.

Статья посвящена изучению свойств тиоамидных соединений в качестве присадок к смазочным материалам и гидравлическим маслам. Установлено, что присадки с вторичными и третичными аминами с одинаковым алкильным радикалом обладают одинаковой способностью снижать скорость коррозии. Тиоамиды фенильного радикала являются более эффективными присадками благодаря своей термоокисляющей способности по сравнению с алкильными и гетероциклическими радикалами и проявляют свое действие в этих маслах. Учитывали добавление изопропил-*p*-хлорфенилтиоацетамида и подтверждали отсутствие выпадения осадков в окисленном масле и увеличение вязкости.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, присадки к нефтяным маслам, тиоамиды, противоизносные свойства смазочных масел

Для цитирования: Аллахвердиев З. С. Тиоамидные соединения как присадки к нефтяным маслам // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 33-40. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-3>

Статья получена 20.09.2024. Принята к публикации 06.11.2024. Опубликовано 01.12.2024.

Thioamide Compounds as Additives to Petroleum Oils

Zameddin S. Allahverdiyev

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

e-mail: sultanelioglu@gmail.com

Abstract. Thioamides are widely used in the chemical industry, engineering and agriculture due to their reactivity and chemical properties. However, these compounds have been little studied as additives used to improve the quality of oils used in machines and mechanisms.

For this purpose, scientific research has been conducted in the direction of studying the improvement of the anti-corrosion and anti-wear properties of *n*-chlorophenylthioacetamides as additives to lubricating oils.

Due to their chemical properties and reactivity, thioamides are used in the chemical industry, engineering, agriculture, etc. They are an indispensable raw material in the production of rubber as vulcanization accelerators, flotation reagents and components of preservative liquids. Studies have shown that thioamides, such as *n*-chlorophenylthioacetamide, have been little studied as additives to improve the quality of lubricating, hydraulic and mineral oils of petroleum origin.

The article is devoted to the study of the properties of thioamide compounds as additives to lubricants and hydraulic oils. It was studied that additives with secondary and tertiary amines with the same alkyl radical have the same ability to reduce the corrosion rate. Thioamides of the phenyl radical are more effective additives due to their thermal-oxidizing ability compared to alkyl and heterocyclic radicals and exhibit their effect in these oils. The addition of isopropyl-*p*-chlorophenylthioacetamide was taken into account and the absence of precipitation in the oxidized oil and an increase in viscosity were confirmed.

Keywords: corrosion inhibitors, additives to petroleum oils, thioamides, antiwear properties of lubricating oils

For citation: Allahverdiyev, Z. S. (2024). Thioamide Compounds as Additives to Petroleum Oils. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 33-40. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-3>

Received September 20, 2024. Accepted for publication November 06, 2024. Published December 12, 2024.

Введение

Тиоамиды, благодаря своей реакционной способности и химическим свойствам, находят широкое применение в химической промышленности, технике, сельском хозяйстве. Но эти соединения очень мало изучены как присадки, применяемые для улучшения качества масел, используемых в машинах и механизмах [1].

С этой целью проведены научно-исследовательские работы по изучению повышения противокоррозионных и противоизносных свойств *n*-хлорфенилтиоацетамидов, как присадок к смазочным маслам [2, 3].

Благодаря своим химическим свойствам и реакционной способности тиоамиды нашли широкое применение в химической промышленности, технике, сельском хозяйстве и т.п. Они являются незаменимым сырьем в производстве резины как вещества, ускоряющие процесс вулканизации, флотационными агентами, компонентами для консервационных жидкостей. Исследования показали, что тиоамиды типа *n*-хлорфенилтиоацетамида очень мало изучены как присадки, улучшающие качества смазочных, гидравлических и минеральных масел, получаемых из нефти [4].

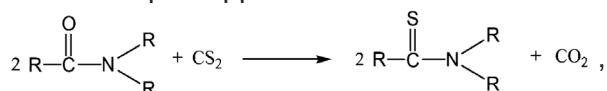
Статья посвящена изучению свойств тиоамидных соединений, как присадок к смазочным и гидравлическим маслам.

С целью определения противоизносных свойств смазочных масел при движении и трении машинных механизмов и деталей, был изучен ряд эпитиоамидных соединений.

Недостатком этих соединений является

то, что при обычной температуре они не дают защиты от коррозии. Эпитиоамиды вводят в парафинистые и сложные диэфирные масла в количестве 5...10%, как присадки против износа и трения. Из этих амидов *N*-алкил, *N-N'*-диалкил, или *N*-алкил-*N'*-алкоксиалкилы и его производные могут применяться как базовые масла [6, 7]

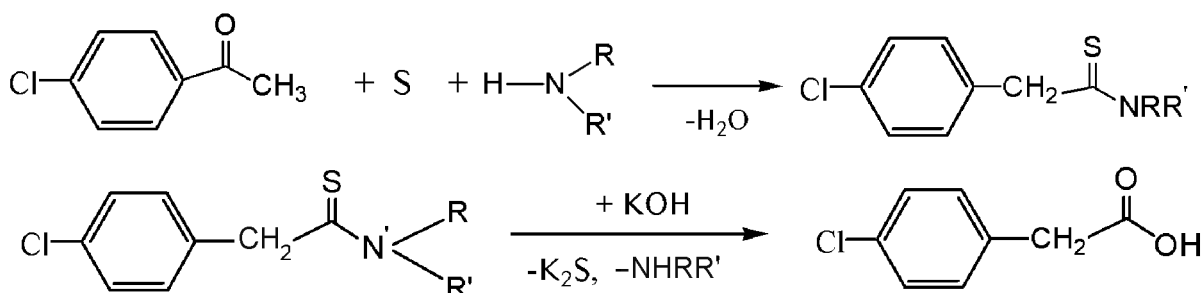
N-монозамещенные тиоамиды синтезируются взаимодействием 2 пирролидона с CS_2 при высокой температуре и давлении и применяются как присадки к гидравлическим маслам, окислители при вулканизации и ингибиторы коррозии:

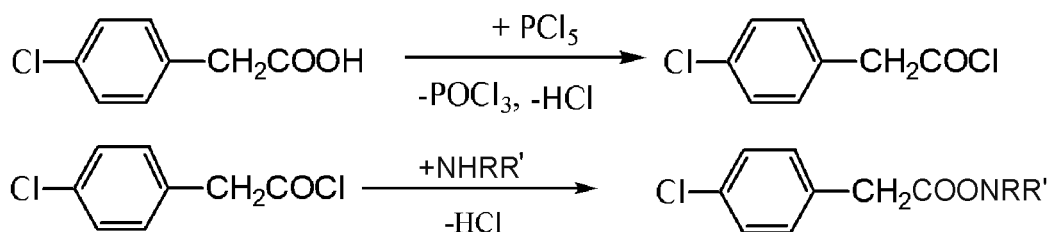


где *R* – алкильный радикал, комбинация алкильных, циклоалкильных и арильных радикалов, для каждого *R* число углеродных атомов составляет 1-20.

Общее количество углеродных атомов в молекуле амида и тиоамида составляет от 3 до 30. Для определения структуры синтезированных соединений, тиоамиды подвергались реакции гидролиза с щелочами, получением *n*-фенилуксусной кислоты. Далее, синтезированные кислоты при реакции с хлоридом фосфора (V) были превращены *n*-хлорфенилацетилхлориды [3, 5].

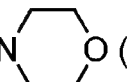

Действием аминов на *n*-хлорфенилацетилхлориды получены соответствующие амиды, а затем действием хлорида фосфора (V) превращены в хлорфенилтиоацетамиды:





R = R' = CH₃ (I); R = R' = C₂H₅ (II); R = H, R' = C₃H₇ (III);

R = R' = C₃H₇ (IV);

R = R' = C₄H₉ (V); NRR' =  (VI); NRR' =  (VII);

R = H, R' = C₆H₅ (VIII); R = H, R' = CH₂C₆H₅ (IX);

R = C₂H₅, R' = C₆H₅ (X);

R = H, R' = CH(CH₃)CH₂C₆H₅ (XI).

Было изучено влияние температуры на скорость реакции взаимодействия *n*-хлорацетофенона с серой и аминами.

Установлено, что максимальный выход тиаминов получается при температуре 115...120 °С и при продолжительности реакции 5,5...6 часов, а также при соотношении веществ *n*-хлорацетофенон : сера : морфолин соответственно 0,1 : 0,2 : 0,2.

На выход конечного продукта реакции влияет также структура аминов. Выход, в случае алифатических и гетероциклических аминов, больше, чем в случае аминов ароматической структуры.

Структурное строение синтезированных тиамидов было исследовано ИК- и ЯМР – спектроскопией. Показано, что *n*-хлорфенилацетамиды – белые или желтоватые кристаллические вещества. Хорошо растворяются в ацетоне, бензоле или эфире. Чистота тиамидов была определена газо-жидкостной хроматографией, установлено, что она составляет 96...98% [2, 3].

Константы тиаминов приводятся в табл. 1.

Экспериментальная часть

Синтез *n*-хлорфенилтиоацетамидов

В круглодонную колбу помещают 15,5 г (0,1 моль) *n*-хлорацетофенона, 6,4 г (0,2 моль) серы и 0,2 моль какого-либо амина. Нагревают в течение 6 часов при температуре 115...120 °С. После окончания реакции полученный продукт растворяют в бензоле, промывают водой, высушивают,

а затем, после перегонки бензола, оставшееся кристаллическое вещество кристаллизуют в этиловом спирте.

Синтез *n*-хлорфенилуксусной кислоты

В круглодонной колбе получают 25% раствор гидроксида калия с водой (2,5 г KOH + 10 мл H₂O). Затем добавляют 24,2 г (0,1 моль) *n*-хлорфенилтиоацетоморфолида и нагревают в течение 8...10 часов. Далее нейтрализуют соляной кислотой. Кристаллы *n*-хлорфенилуксусной кислоты после фильтрации высушивают.



Синтез *n*-хлорфенилацетилхлорида

Растворив 20,8 г (0,1 моль) хлорида фосфора (V) в 100 мл дихлорэтана, к нему добавляют порциями 17,1 г (0,1 моль) *n*-хлорфенилуксусной кислоты, нагревают до 83 °С (до температуры кипения дихлорэтана) в течение 3 часов при постоянном перемешивании. После отгонки растворителя продукт кристаллизуют в бензоле.

Синтез *n*-хлорфенилацетамидов

В трехгорлую колбу помещают 18,9 г (0,1 моль) *n*-хлорфенилацетилхлорида в присутствии бензола при температуре 0...+2 °С, из капельной воронки подают 0,2 моль соответствующего амина и перемешивают в течение 35 минут. Затем в реакционную смесь добавляют 50...60 мл аммиачной воды. Несколько раз промывают водой и фильтруют. После перегонки растворителя кристаллизуют в этиловом спирте [1].

Таблица 1. Константы синтезированных *n*-хлорфенилтиоацетамидов
Table 1. Constants of synthesized *n*-chlorophenylthioacetamides

Соед. / Com.	Название соединений / Name of compounds	Химическая формула соединений / Chemical formula of compounds	Выход, % / Efficiency, %	Температура плавления, °С / Melting Point, °C	Элементный состав, % масс. / Elemental composition, % mass.			
					Фактический / Actual		Расчетный / Estimated	
					N	S	N	S
I	<i>N,N</i> -диметил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N,N</i> -dimethyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	69,2	112-113	6,48	15,34	6,55	14,99
II	<i>N,N</i> -диэтил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N,N</i> -diethyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	70,9	110-111	5,55	13,46	5,79	13,25
III	<i>N,N</i> -пропил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N,N</i> -propyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHC}_3\text{H}_7$	52,0	98-99	5,98	14,54	6,15	14,07
IV	<i>N,N</i> -дипропил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N,N</i> -dipropyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	71,3	125-126	4,87	12,16	5,19	11,88
V	<i>N,N</i> -дипропил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N,N</i> -dipropyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	76,4	101-102	4,78	10,87	4,70	10,76
VI	<i>n</i> -хлорфенилтиоморфолид / <i>n</i> -chlorophenylthiomorpholine		85,5	95-96	5,35	12,60	5,46	12,53
VII	<i>n</i> -хлорфенилтиоацетопиперид / <i>n</i> -chlorophenylthioacetopiperide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}$ 	87,3	80-81	5,35	12,87	5,52	12,63
VIII	<i>N</i> -фенил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N</i> -phenyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_5$	68,5	122-123	5,49	12,30	5,35	12,25
IX	<i>N</i> -этил- <i>N</i> -фенил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -phenyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	61,8	118-119	5,16	11,84	5,07	11,62
X	<i>N</i> -этил- <i>N</i> -фенил- <i>n</i> -хлорфенилтиоацетамид / <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -phenyl- <i>n</i> -chlorophenylthioacetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	54,0	108-109	4,60	10,89	4,89	11,05
XI	<i>N</i> -(β-фенил)изопропил- <i>n</i> -хлорфенилтио- ацетамид / <i>N</i> -(β-phenyl)isopropyl- <i>n</i> - chlorophenylthio-acetamide	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ CH ₃	72,3	75-76	4,42	10,69	4,61	10,55

Синтез *n*-хлорфенилтиоацетамидов взаимодействием хлорида фосфора (V) с *n*-хлорфенилацетамида

К 0,1 моль раствора *n*-хлорфенилацетамида в кипящем бензоле небольшими порциями добавляют 5,6 г (0,025 моль) хлорида фосфора (V). Продукт реакции в течение 3,0...3,5 ч. перемешивается в среде кипящего бензола. После окончания реакции продукт промывают водой, перегоняют бензол и кристаллизуют в этиловом спирте.

N,N-диметил-*n*-хлорфенилтиоацетамид

Исходные компоненты:

n-хлорацетофенон – 15,5 г (0,1 моль),
сера – 6,4 г (0,2 моль),
диметиламин (32%) – 28,2 г (0,2 моль).

Выход 14,8 г (69,2); $T_m = 122...123\text{ }^\circ\text{C}$

Фактически: содержание *N*(%) – 6,48
содержание *S*(%) – 15,34

Рассчитано: содержание *N*(%) – 6,55
содержание *S*(%) – 14,99



Практическое применение тиоамидов

Были изучены свойства тиоамидов (*n*-хлорфенилтиоацетамидов) как антикоррозионных, противоизносных, (термоокислительных) присадок в гидравлических и смазочных маслах.

Для проверки влияния структуры синтезированных тиоамидов на их эффективность как присадок, были приготовлены композиции из 100 г масла с добавлением 0,002; 0,005; 0,007 моль вещества соответственно (табл. 3). В результате было установлено, что скорость коррозии в гидравли-

Таблица 2. Влияние содержания *n*-хлорфенилтиоацетамидов на скорость коррозии смазочного масла

Table. 2. Effect of *n*-chlorophenylthioacetamide content on corrosion rate in oils

№	Образцы	Содержание присадки в 100 г масла / Additive content in 100 g of oil		Скорость коррозии, г/м ² ·час / Corrosion rate, g/m ² ·h
		моль / mole	грамм / gram	
1	Смазочное масло / Lubricating oil	-	-	180...200
2	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N(CH ₃) ₂	0,002	0,43	6,5
		0,005	1,07	1,2
		0,007	1,50	1,0
3	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)NH – C ₃ H ₇	0,002	0,46	14,7
		0,005	1,14	7,6
		0,007	1,59	5,5
4	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N(C ₄ H ₉) ₂	0,002	0,60	13,1
		0,005	1,49	8,4
		0,007	2,09	5,3
5	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N 	0,002	0,51	4,3
		0,005	1,28	3,2
		0,007	1,79	2,1
6	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N 	0,002	0,51	5,3
		0,005	1,27	3,3
		0,007	1,78	2,2
7	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)NHC ₆ H ₅	0,002	0,52	6,4
		0,005	1,31	3,2
		0,007	1,83	2,3
8	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N(C ₂ H ₅)C ₆ H ₅	0,002	0,58	1,0
		0,005	1,45	1,0
		0,007	2,03	0,8
9	масло / oil + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)NHCHCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃	0,002	0,61	12,7
		0,005	1,52	3,1
		0,007	2,13	2,2



ческих и смазочных маслах уменьшается от 180...200 г/м²·ч до 0,8...31,2 г/м²·ч. Для уменьшения скорости коррозии на 10 г/м²·ч содержание исследуемых тиоамидов в 100 г масла должно быть 0,005 моль. В тиоамидах изменение радикала атома азота мало влияет на их способность уменьшать скорость коррозии. Например, если при добавлении к 100 г смазочного или гидравлического масла 0,002 моль *n*-хлорфенилтиоацетоморфолида скорость коррозии уменьшается на 4,3 г/м²·час, то в случае *N,N*-диметил-*n*-хлорфенилтиоацетамида этот по-

казатель составит 6,5 г/м²·час, а *N*-фенил-*n*-хлорфенилтиоацетамида – 6,4 г/м²·час.

Присадки с вторичными и третичными аминами при одном и том же алкильном радикале имеют одинаковую способность уменьшать скорость коррозии. Тиоамиды с фенильным радикалом являются более эффективными присадками по своей термоокислительной способности, чем с алкильными и гетероциклическими радикалами. Например, если к маслам добавить 0,002 моль *N*-(β-фенил) изопропил-*n*-хлорфенилтиоацетамида, то в окис-

Таблица 3. Влияние *n*-хлорфенилтиоацетамидов на повышение термоокислительной стабильности масел

Table. 3. Effect of *n*-chlorophenylthioacetamides on increasing the thermal-oxidative stability of oils

№	Образцы / Samples	Содержание присадки в 100 г масла / Additive content in 100 g of oil		Осадок, в % окисленном масле / Sediment, in % oxidized oil	Повышение вязкости, % Increase in viscosity, %
		моль / mole	грамм / gram		
1	Смазочное масло / Lubricating oil	-	-		10,30
2	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N(CH ₃)	0,002	0,43	3,20	28,90
		0,005	1,07	5,17	26,61
		0,007	1,50	5,61	29,91
3	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)NHC ₃ H ₇	0,002	0,46	3,10	20,32
		0,005	1,14	3,86	22,70
		0,007	1,59	4,76	26,31
4	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N(C ₄ H ₉) ₂	0,002	0,60	2,82	18,12
		0,005	1,49	3,01	21,42
		0,007	2,09	4,21	24,15
5	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N 	0,002	0,51	6,17	21,31
		0,005	1,28	12,70	28,42
		0,007	1,79	5,93	29,33
6	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N 	0,002	0,51	3,31	19,42
		0,005	1,27	4,62	26,34
		0,007	1,78	5,01	28,28
7	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)NHC ₆ H ₅	0,002	0,52	1,83	13,01
		0,005	1,31	2,04	14,16
		0,007	1,83	3,81	18,81
8	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)N(C ₂ H ₅)C ₆ H ₅	0,002	0,58	2,02	16,24
		0,005	1,45	1,14	19,20
		0,007	2,03	2,82	19,90
9	масло + <i>n</i> – ClC ₆ H ₄ CH ₂ C(S)NHCHCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃	0,002	0,61	0,45	10,13
		0,005	1,52	1,20	15,08
		0,007	2,13	1,40	17,21

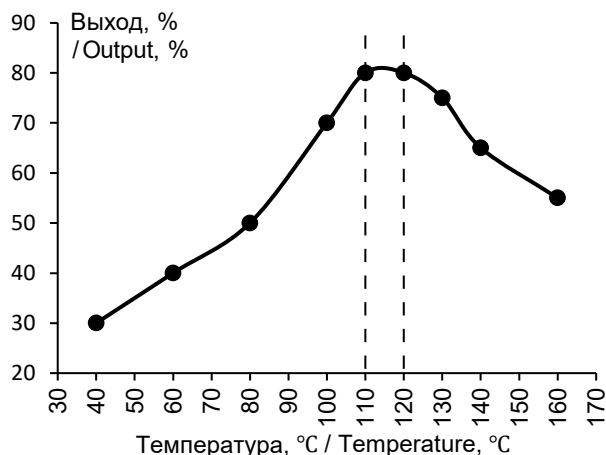


Рис. 1. Влияние температуры на выход тиамидов (*n*-хлорацетофенон : сера : морфолин) в течение 6 часов

Fig. 1. Effect of temperature on the yield of thioamides (*n*-chloroacetophenone: sulfur: morpholine) over 6 hours

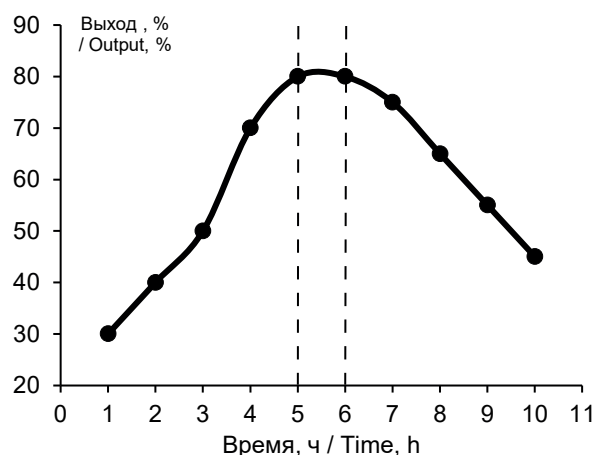


Рис. 2. Влияние времени проведения реакции на выход продукта (*n*-хлорацетофенон : сера : морфолин), (115...120 °C)

Fig. 2. Effect of reaction time on the yield of the product (*n*-chloroacetophenone : sulfur : morpholine), (115...120 °C)

ленном масле не бывает осадка, повышение вязкости составляет 10,13%. Тогда как при добавлении к маслам 0,002 моль *n*-хлорфенилтиоацетоморфолида и *N,N*-диметил-*n*-хлорфенилтиоацетамида соответственно получают 6,17% и 21,31% осадка, а повышение вязкости составляет 3,20% и 28,9% (табл. 2, 3).

На рис. 1 и 2 показаны влияние температуры и продолжительности реакции на выход тиамидов.

Выводы

1. Синтезирован *n*-хлорфенилтиоацетамиды взаимодействием *n*-хлорацетофенона с серой и различными аминами, а также хлорангидридами карбоновых кислот с хлоридом фосфора (V) и аминами.

2. Структуры синтезированных соединений были доказаны методами ИК – и ЯМР – спектроскопии.

3. Синтезированные тиамидамы могут быть использованы в смазочных и гидравлических маслах как присадки, и установлено, что эти тиамидамы улучшают свойства масел, а также увеличивают стойкость узлов машин и механизмов к коррозии, трению и термическому окислению.

4. Синтезированные тиамидамы рекомендуются для применения как присадки к маслам, улучшающие их свойства.

Список литературы

1. Цыганкова Л.Е. и др. Анतिकоррозионная защита стали продуктами полимеризации аминоксидов в углекислотных и сероводородсодержащих средах // Практика противокоррозионной защиты. – 2003. – № 2(28). – С. 25-29.
2. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В., Томина Е.В. // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 6. – С. 18-21.
3. Ануфриев Н.Г., Атеф Эль-Сайед М. Ускоренный метод оценки коррозионности кислотных растворов по отношению к низкоуглеродистой стали // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 1. – С. 44-48.
4. Цыганкова Л.Е., Шитикова (Корякина) Е.А., Есина М.Н., Ермакова Ю.В., Яковлева В.А., Копылова Е.Ю. // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 12. – С. 20-24.
5. Уорф Р.А., Киченко А.Б. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промышленных трубопроводов и оборудования // Практика противокоррозионной защиты. – 2012. – № 1 (63). – С. 42-49.
6. Цыганкова Л.Е., Назина Т.Н., Есина М.Н. Исследование ингибирующего и бактерицидного действия композиций серии «ИНКОРГАЗ» // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 1. – С. 20-24.



7. Осербяева А.К., Нуруллаев Ш.П. // XXXIII Международная научная конференция «Техноконгресс». – Россия. – Кемерово, 2018. – С. 3-7.

References

1. Tsygankova, L. E. and others. (2003). Anti-corrosion protection of steel by products of polymerization of aminoamides in carbon dioxide and hydrogen sulfide-containing environments. *Theory and practice of corrosion protection*, 2(28), 25-29. (in Russ.)

2. Kuznecov, Ju. I., Frolova, L. V. & Tomina, E. V. (2005). *Korrozija: materialy, zashhita*, (6), 18-21. (in Russ.)

3. Anufriev, N. G., Atef Jel'-Sajed M. (2010). An accelerated method for assessing the corrosivity of acid solutions towards low-carbon steel. *Korrozija: materialy, zashhita*, (1), 44-48. (in Russ.)

4. Tsygankova, L. E., Shitikova (Korjakina), E. A., Esina, M. N., Ermakova, Ju. V., Jakovleva, V. A., & Kopylova, E. Ju. (2009). *Korrozija: materialy, zashhita*, (12), 20-24. (in Russ.)

5. Uorf, R. A., Kichenko, A. B. (2012). Assessment of the corrosion activity of the environments of the Salym oil fields from the point of view of the possibility of causing sulfide cracking of field pipelines and equipment. *Theory and practice of corrosion protection*, 1(63), 42-49. (in Russ.)

6. Tsygankova, L. E., Nazina, T. N., & Esina, M. N. (2013). Study of the inhibitory and bactericidal action of the compositions of the INCORGAS series. *Korrozija: materialy, zashhita*, (1), 20-24. (in Russ.)

7. Oserbяева, A. K., Nurullaev, Sh. P. (2018). *XXXIII International Scientific Conference "Technocongress"*. Russia: – Кемерово, 3-7. (in Russ.)

Информация об авторах

Аллахвердиев Замеддин Султанали оглы, к.т.н., доцент, Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Zameddin S. Allahverdiyev, Ph.D. in Technical Sciences, assistant professor, State University of Oil and Industry, Baku Azerbaijan

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 .



**ТРУБОПРОВОДЫ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**PIPELINES – CORROSION AND
PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-4>

**Инновационный подход к противокоррозионной защите
трубопроводных конструкций из нержавеющей сталей на АЭС**

С.И. Бойко✉, Н.В. Мамоненко

НИКИМТ-АТОМСТРОЙ РОСАТОМ,
РФ, 127410, г. Москва, Алтуфьевское шоссе, д. 43

e-mail: BoykoSI@atomrus.ru

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы опасного коррозионного разрушения нержавеющей сталей, являющихся основным конструкционным материалом атомных электростанций. Описаны применяемые способы защиты от локальной коррозии и коррозионного растрескивания. Авторами предложен способ защиты от коррозии наложением переменного тока на участки трубопровода, разделенные электроизолирующей вставкой. Кратко изложена теория, описывающая влияние слабого переменного тока на кинетику коррозионного процесса стального трубопровода. Представленный инновационный подход к вопросу защиты от коррозии технологических металлических трубопроводов будет интересен специалистам предприятий и организаций, связанных с вопросами коррозионного растрескивания нержавеющей сталей и хромоникелевых сплавов для выявления путей защиты от него конструкций атомных электростанций.

Ключевые слова: коррозия, катодная защита, поляризация, переменный ток, гальванические пары, нержавеющая сталь, коррозионное растрескивание, вставка электроизолирующая

Для цитирования: Бойко С.И., Мамоненко Н.В. Инновационный подход к противокоррозионной защите трубопроводных конструкций из нержавеющей сталей на АЭС // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 41-46. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-4>

Статья получена 02.10.2024. Принята к публикации 18.11.2024. Опубликовано 01.12.2024.

**An Innovative Approach to Anticorrosive Protection of Stainless-steel
Pipeline Structures at Nuclear Power Plants**

Sergey I. Boyko✉, Natalia V. Mamonenko

Research and design Institute of Installation Technology,
43, Altuf'yevskoe highway, Moscow, 127410, Russian Federation

e-mail: BoykoSI@atomrus.ru

Abstract. The article discusses the issues of dangerous corrosion destruction of stainless steels, which are the main structural material of nuclear power plants. The applied methods of protection against local corrosion and corrosion cracking are described. The authors have proposed a method of corrosion protection by applying alternating current to sections of a pipeline separated by an electrically insulating insert. A theory describing the effect of weak alternating current on the kinetics of the corrosion process of a steel pipeline is briefly presented. The presented innovative approach to the issue of corrosion protection of technological metal pipelines will be of interest to specialists of enterprises and organizations related to the issues of corrosion cracking of stainless steels and nickel alloys to identify ways to protect structures of nuclear power plants from it.

Keywords: corrosion, cathodic protection, polarization, alternating current, galvanic couples, stainless steel, corrosion cracking, electrical insulating insert

For citation: Boyko, S. I., Mamonenko, N. V. (2024). An Innovative to Anticorrosive of Stainless-steel Pipeline Structures at Nuclear Power Plants. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 41-46. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-4>

Received October 02, 2024. Accepted for publication November 18, 2024. Published December 12, 2024.

Введение

Коррозионные проблемы в большинстве случаев рассматриваются не в общем виде, а применительно к металлам, для которых они наиболее характерны или технически важны. Так, атмосферная, биогенная и почвенная коррозия разбираются на примере углеродистых сталей, закономерности питтинговой и межкристаллитной коррозии, а также коррозионного растрескивания – на примере нержавеющей сталей.

Нержавеющие стали (НС) являются основным конструкционным материалом АЭС. Из них изготавливают трубопроводы, трубы и корпуса насосов, фильтров, парогенераторов (ПГ) и теплообменников, оболочки твэлов, плакировку корпусов реакторов, механизмы регулирующих, исполнительных и контролирующих систем, внутриреакторные детали, арматуру и т.д. Причина широкого использования НС в водоохлаждаемых реакторах – высокая устойчивость против равномерной (сплошной) коррозии.

Одним из немногих, но часто весьма важным недостатком нержавеющей хромоникелевых аустенитных сталей (АНС) является склонность их к межкристаллитной коррозии (МКК). При этом межкристаллитному разрушению эти стали подвергаются далеко не всегда, а только при определенных сочетаниях внешних и внутренних факторов, то есть химического и фазового состава металла и характера коррозионной среды. Известно, что, как правило, МКК АНС обнаруживается после выдержки стали в температурной зоне 400...800 °С. Вероятность локальной коррозии возрастает на участках конструкций, где накапливаются агрессивные примеси, обычно хлориды, содержащиеся в подпиточной и охлаждающей воде естественных источников (реки, озера, моря). Кроме того, в воду могут проникать соединения хлора и серы из масел, смазок, растворителей и т.д., а также сульфиды, фториды. Накопление наблюдается вблизи границы раздела водной и паровой фаз, в щелевых и застойных зонах, на теплопередающих поверхностях, под слоем отложений и т.д. Так как реальные конструкции атомных электростанций (АЭС) практически всегда несут рабочие или остаточные нагрузки, на этих участках наблюдается коррозионное растрескивание (КР). Трещины при КР проникают в глубь металла и нарушают герметичность конструкции намного быстрее, чем

остальные виды локальной коррозии. Поэтому подавляющее большинство (80...90%) описанных в литературе случаев преждевременного выхода из строя реакторных конструкций из НС по коррозионной причине связано с КР транскристаллитного или межкристаллитного характера (ТКР или МКР).

Коррозионное растрескивание НС интенсивно исследуется более 60 лет. Прделана огромная работа по выявлению механизма КР, однако до сих пор нет общепринятой теории, объясняющей экспериментальные факты. Это связано со сложностью явлений при КР, протекающих в субмикро- и микрообъемах при затрудненном массообмене и сложном сочетании механических, электромеханических, химических, адсорбционных и диффузионных процессов. Так как напряжение на поверхности концентрируется в области дефекта, там и происходит быстрый рост трещин. Поверхностные дефекты действуют как эффективные концентраторы. Не вдаваясь в подробности фундаментальных научных гипотез механизмов КР АНС (транскристаллитного и межкристаллитного), остановимся на основном выводе: практически ни одна из гипотез, объясняющих КР АНС, не обходится без учета электрохимической стадии. Существует фундаментальный факт сильного влияния электродного потенциала на КР АНС. Например, при хлоридном ТКР катодная поляризация предотвращает образование новых и останавливает развитие уже начавшихся трещин. В пользу чисто электрохимического механизма говорят электронно-акустические измерения (нет хрупких «шумов») и точные измерения удлинения образцов при КР (нет скачков удлинения). Согласно электрохимической гипотезе, на стадии развития трещины концентрация напряжений перед острием зародыша или развивающийся трещины вызывает быструю локальную пластическую деформацию металла. Благодаря этому, в острие трещины настолько усиливается анодное растворение металла (по сравнению с ненапряженными боковыми стенками), что трещина распространяется в глубь со скоростью до 0,5...2,5 мм/ч (эквивалентная анодная плотность тока 0,4...2,0 А/см²).

Стенки трещины или находятся в пассивном состоянии (и ведут себя как катод или почти абсолютно поляризуемый анод), или очень медленно корродируют в активном состоянии

(участки около острия трещины) при контроле процесса скоростью растворения никеля. Катодом коррозионной ячейки является пассивная поверхность металла, катодным деполяризатором – растворенный кислород или H^+ (H_3O^+) (рис. 1) [1].

Согласно электрохимической теории МКК АНС наступает тогда, когда окислительно-восстановительный потенциал раствора (а следовательно, и сообщаемый объекту коррозии общий стационарный потенциал) лежит положительнее активно корродирующей границы, но отрицательнее потенциала поверхности зерна, находящейся в пассивном состоянии. При этом создаются такие условия, когда прилегающая к границе зерна область твердого раствора, обедненная хромом, все время остается активной и устойчиво работает анодом, а поверхность самого зерна остается пассивной и устойчиво работает катодом.

Из вышеизложенного следует, что среди основных способов защиты от КР Fe-Cr-Ni материалов АЭС: выбор материала и усовершенствование состава НС; уменьшение механических нагрузок; снижение агрессивности теплоносителя; электрохимическая (в том числе протекторная) защита, защитные покрытия. Электрохимическая защита (ЭХЗ), при технической возможности ее реализации, могла бы универсально влиять на коррозионный процесс, например, трубопроводных участков конструкций из нержавеющей сталей на АЭС,

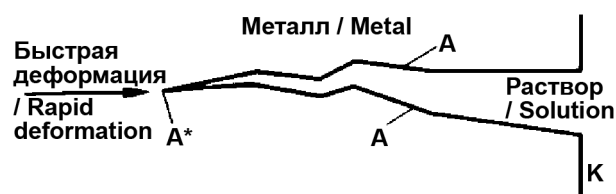


Рис. 1. Схематическое изображение трещины при КР АНС:

- К – катод ($1/2 O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^-$);
- А – анод ненапряженного металла, плотность тока $10^{-5} A/cm^2$;
- А* – анод деформируемого металла, плотность тока $0,5 A/cm^2$

Fig. 1. Schematic representation of the crack at the ANS CR:

- К – cathode ($1/2 O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^-$);
- А – is an anode of an unstressed metal, current density $10^{-5} A/cm^2$;
- А* – is the anode of the deformable metal, current density $0.5 A/cm^2$

в малой зависимости от материала и агрессивности теплоносителя. Однако, кроме технических проблем применения электрических методов защиты, очевидно также, что эффективность ЭХЗ в значительной мере зависит от защитных покрытий защищаемых конструкций, прежде всего изоляционных (органических лакокрасочных и полимерных). Область применения изоляционных покрытий ограничена зоной сравнительно низких температур ($100^\circ C$) и низким уровнем облучения ($10^{17} \dots 10^{18}$ нейтр/см²) [1]. Поэтому широкого применения ЭХЗ, как способ защиты от КР изделий из НС в водных теплоносителях АЭС, на сегодняшний день не получила.

Авторы статьи предлагают реализовать инновационный подход к защите от локальной коррозии и коррозионного растрескивания трубопроводных участков конструкций из нержавеющей сталей на АЭС. Известен способ антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов наложением переменного тока (Патент РФ на изобретение № 2533467 от 30.11.2012, авторы Бойко Сергей Иванович (RU), Петров Алексей Владимирович (BY)) [2]. Принцип действия защиты способом наложения переменного тока заключается в наложении переменного тока на части защищаемого сооружения, разделенные электроизолирующей вставкой (ВЭИ) (рис. 2).

Период колебаний наложенного переменного тока сравним с характерными временами образования гальванических пар в гетерогенно распределенном ДЭС по поверхности защищаемых участков трубопровода, при специально подобранных параметрах прикладываемого тока, активность и развитие гальванических пар сплошной и локальной электрохимической коррозии подавляется.

Как отмечалось выше, механизм возникновения КР АНС основывается, в частности, на электрохимических стадиях; очевидно, что знакопеременная поляризация участков трубопровода, разделенных ВЭИ будет активно воздействовать на снижение устойчивости катодных и анодных зон ненапряженного, напряженного и деформируемого металла, нивелируя факт сильного влияния электродного потенциала на КР АНС, тем самым снижая анодное растворение металла, препятствуя развитию трещины. Указанным способом реализуется состояние неполной пассивации при

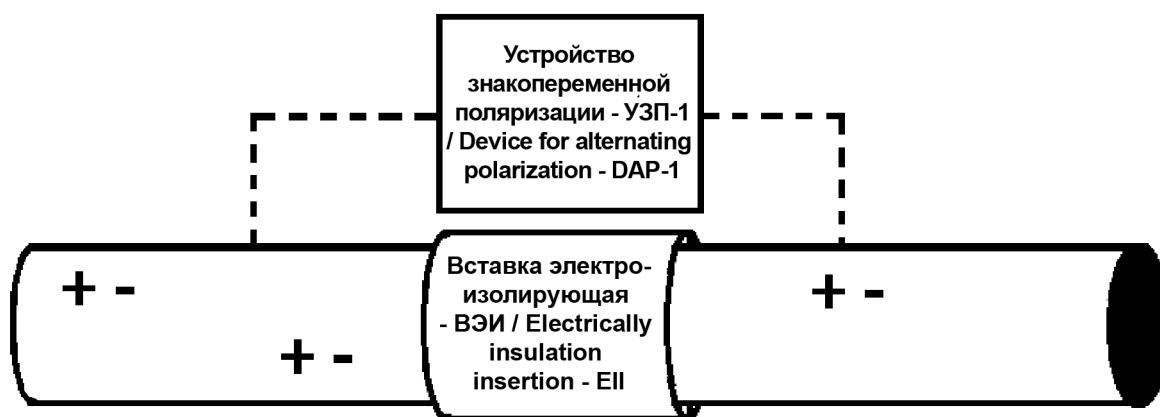


Рис. 2. Принцип действия противокоррозионной защиты способом наложения переменного тока

Fig. 2. The principle of operation of anticorrosive protection by applying alternating current

анодной поляризации и катодная защита со сдвигом потенциала в сторону равновесного защитного потенциала E_p (рис. 3) [3]. Предлагаемый инновационный способ защиты от коррозии наложением переменного тока является универсальным и может защитить внутреннюю и внешнюю стенки трубопроводных систем теплообменного оборудования, дренажных труб, трубопроводы основных и байпасных контуров реакторов и др. Преимущество способа состоит в технологичности и экономичности. Для применения способа не требуется разработка специальных проектно-конструкторских решений, применение вспомогательных жерт-

венных электродов, гальванических анодов, мощных источников постоянного тока, изолирующих защитных покрытий с высокой термостойкостью при сохранении диэлектрических свойств и адгезии. Единственным необходимым и достаточным условием для технического применения способа является установка ВЭИ с соответствующими техническими характеристиками, соответствующими эксплуатационным параметрам и транспортируемому продукту. Реализация способа осуществляется применением разработанного устройства знакопеременной поляризации (УЗП), которое представляет собой генератор переменного тока крайне низких частот с возможностью прецизионного регулирования частоты, амплитуды и скважности сигнала отдельно по поло-

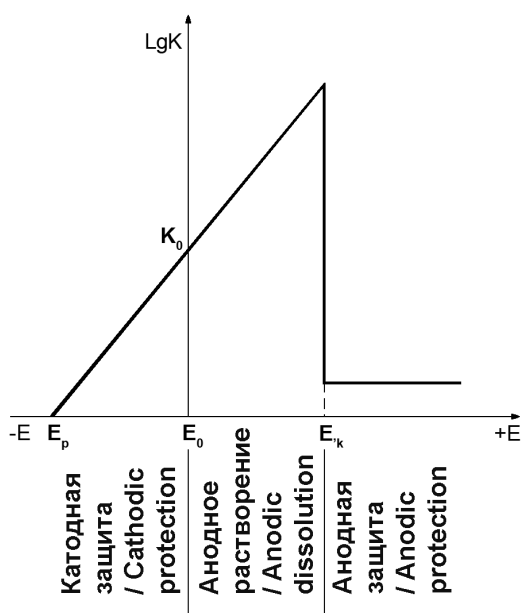


Рис. 3. Поляризационная диаграмма, поясняющая механизм анодной и катодной защиты металлов: E_0 – начальное стационарное значение потенциала, K_0 – скорость коррозии при стационарном потенциале, E_p – равновесный (защитный) потенциал, E'_k – первый критический потенциал, после которого наступает пассивное состояние [3]

Fig. 3. Polarization diagram explaining the mechanism of anodic and cathodic protection of metals: E_0 is the initial stationary value of the potential, C_0 is the rate of corrosion at a stationary potential, E_p is the equilibrium (protective) potential, E'_k is the first critical potential, after which a passive state occurs [3]

жительной и отрицательной полярности. Указанные прецизионные регулировки позволяют практически одинаково поляризовать участки трубопровода, разделенные ВЭИ, независимо от их конструктивных особенностей. На *рис. 4* представлено фото рабочего образца УЗП. В *табл. 1* представлены основные технические характеристики УЗП. Экспериментальные данные, полученные при участии ВНИИНЕФТЕМАШ в химической лаборатории ЦФМК ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, ООО «ЛИДЕР НК» и ООО «Компания «Магистраль-Сервис» подтверждают эффективность способа снижения скорости коррозии при отсутствии изоляционного покрытия и без применения в цепи ЭХЗ жертвенного анода. Положительные результаты лабораторных ускоренных испытаний были получены на образцах-свидетелях коррозии конструкционной низкоуглеродистой стали 20 и нержавеющей сталей 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т по гравиметрическому критерию, критерию потери массы образца, то есть эффективность способа подтверждалась на примере общей и локальной коррозии в *табл. 2* [4].

Настоящая работа посвящена решению проблем коррозионного растрескивания НС транскристаллитного и межкристаллитного характера (ТКР или МКР), применением ин-

новационного способа антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов наложением переменного тока, с последующим определением устойчивости металла к коррозионному растрескиванию, изменению пределов прочности металла после выдержки его за одно и то же время в коррозионной среде в напряженном и ненапряженном состоянии, согласно требований [5, 6].



Рис. 4. Рабочий образец УЗП

Fig. 4. Working sample of the USP

Таблица 1. Основные технические характеристики УЗП

Table 1. The main technical characteristics of the UZP

Наименование характеристик	Значение
Напряжение питания / Supply voltage	~220 В (50 Гц) / ~220 V (50 Hz)
Выходное напряжение / Output voltage	1...5 В / 1...5 V
Частотный диапазон выходного тока / Frequency range of output current	0...70 Гц / 0 ... 70 Hz
Выходная мощность УЗП-01 (макс.) / Output power (max)	75 Вт / 75 W
Тип корпуса / Body Type	Кейсовый / Case body type
Габаритные размеры (ДхШхВ) / Overall dimensions (LxWxH)	339×295×152 (мм) / 339×295×152 (mm)
Масса (брутто) / Weight (gross)	5 кг / 5 kg
Рабочий режим устройства / Operating mode of the device	Продолжительный, непрерывный / Continuous

Таблица 2. Результаты гравиметрических испытаний образцов-свидетелей (3% водный раствор NaCl, 10 сут, 20 °C) [4]

Table 2. The results of gravimetric tests of witness samples (3% aqueous NaCl solution, 10 days, 20 °C) [4]

№ образца / № number		Исходная масса m_n , г / The initial mass of m_n , g	Конечная масса m_k , г / Final mass. m_k , g	$\Delta_s = m_n - m_k$, г / $\Delta_s = m_n - m_k$, g	$\Delta\Sigma = \sum\Delta_s$, г	$\Delta = \Delta\Sigma$ (без защиты)- $\Delta\Sigma$ (с защитой), г, (%) / $\Delta = \Delta\Sigma$ (Without protection)- $\Delta\Sigma$ (with protection), g, (%)
9	С защитой / With protection	105,696	105,080	0,616	1,268	1,049, (45,27)*
10		107,409	106,757	0,652		
11	Без защиты / Without protection	108,769	107,726	1,043	2,317	
12		108,365	107,091	1,274		

*Примечание. От среднего значения исходной массы образцов № 9-12

Применение инновационного способа антикоррозионной защиты наложением переменного тока позволят увеличить срок службы металлических трубопроводов, снизить стоимость их строительства и обслуживания.

Литература

1. Богоявленский В.Л. Коррозия сталей на АЭС с водным теплоносителем. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 167 с.
2. Патент № 2533467 РФ. Способ антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов наложением переменного тока / С. И. Бойко, А. В. Петров. Заявл. 30.11.2012, опубл. 20.11.2014.
3. Коррозия и защита металлов. Сборник статей / под редакцией В.П. Батракова. – М.: ГНТИ Оборонгиз, 1962. – 194 с.
4. Бойко С.И., Шумилов С.В. Апробация инновационных методик и устройств для противокоррозионной защиты подземных трубопроводов // Газовая промышленность. – 2020. – № 5. – С. 70-77.
5. Гост 6032–2017. «Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии». Дата введения 01.08.2018.

Информация об авторах

Бойко Сергей Иванович, эксперт по неразрушающему контролю, Научно-исследовательский и проектный институт монтажных технологий, г. Москва, Российская Федерация
Мамоненко Наталия Валерьевна, начальник испытательного центра, Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт монтажной техники, г. Москва, Российская Федерация

6. ОСТ 26-2-87 Стали и сплавы на железоникелевой и никелевой основах. Методы испытаний на стойкость против коррозионного растрескивания ОКСТУ 3609. Дата введения 1988-01-01.

References

1. Bogoyavlensky, V. L. (1984). *Corrosion of steels at nuclear power plants with an aqueous coolant*. Moscow: Energoatomizdat. (in Russ.)
2. Boyko, S. I., Petrov, A. V. (2012). Anticorrosive protection method for inner and outer surfaces of metal pipelines by alternating current applying. RU2533467 (Patent). (in Russ.)
3. Batrakov V. P. (Eds.) (1962). *Corrosion and protection of metals*. Collection of articles. Moscow: GNTI Oborongiz. (in Russ.)
4. Boyko, S. I., Shumilov, S. V. (2020). Testing of innovative methods, techniques and devices for corrosion protection of underground pipelines. *Gas industry*, (5), 70-77. (in Russ.)
5. GOST 6032-2017. (01.08.2018). Corrosion-resistant steels and alloys. Test methods of intercrystalline corrosion resistance. (in Russ.)
6. OST 26-2-87. (01.01.1988). Steels and alloys on iron-nickel and nickel bases. Test methods for resistance to corrosion cracking OKSTU 3609. (in Russ.)

Information about authors

Sergey I. Boyko, non-destructive testing expert, Research and design Institute of Installation Technology, Moscow, Russian Federation
Natalia V. Mamonenko, Chief of the Testing Center, Research and design Institute of Installation Technology, Moscow, Russian Federation



**ОБОРУДОВАНИЕ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ
И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT FOR HEAT POWER
ENGINEERING AND HEAT SUPPLY –
CORROSION AND PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-5>

**Новое поколение антикоррозионных материалов
для защиты тепловых сетей**

Ю.Ю. Бурдыга[✉], Д.А. Чевычалов, Н.А. Табакова

ООО «ПК «КУРС»,
РФ, 601384, Владимирская область, Судогодский район, п. Муромцево, ул. Железнодорожная, д.16

e-mail: info@vektorantikor.ru

Аннотация. Разработаны антикоррозионные полиуретановые материалы нового поколения марки «Курс» для повышения надежности и долговечности тепловых сетей. Прогнозируемый срок службы защитных покрытий составляет не менее 30 лет.

Ключевые слова: защита от коррозии, тепловые сети, тепловые камеры, антикоррозионные материалы

Для цитирования: Бурдыга Ю.Ю., Чувывчалов Д.А., Табакова Н.А. Новое поколение антикоррозионных материалов для защиты тепловых сетей // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 47-52. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-5>

Статья получена 11.10.2024. Принята к публикации 18.11.2024. Опубликовано 01.12.2024.

**A New Generation of Anticorrosion Materials
for the Protection of Thermal Networks**

Yury Y. Burdyga[✉], Dmitry A. Chevicalov, Natalia A. Tabakova

ПК «KURS»,
16, Zheleznodorozhnaya str., Muromtsevo, Sudogodsky region, Vladimir area, 601384, Russian Federation

e-mail: info@vektorantikor.ru

Abstract. Anticorrosive polyurethane materials of a new generation of the «Kurs» brand have been developed to increase the reliability and durability of thermal networks. The projected service life of protective coatings is at least 30 years.

Keywords: protect at corrosion, thermal networks, thermal camera, anticorrosion materials

For citation: Burdyga, Y. Y., Chevicalov, D. A., Tabakova, N. A. (2024). A new generation of anticorrosion materials for the protection of thermal networks. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 47-52. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-5>

Received October 11, 2024. Accepted for publication November 18, 2024. Published December 12, 2024.

Введение

Повышение эксплуатационной надежности, безопасности и долговечности трубопроводов тепловых сетей остается перво-степенной и актуальной задачей в вопросах обеспечения качественного и бесперебойного теплоснабжения потребителей.

В настоящее время основной причиной повреждений трубопроводов тепловых сетей и их элементов (тройники, отводы,

фланцы и т.д.) является наружная коррозия (более 80%).

Статистика показывает при этом, что более 70% коррозионных дефектов приходится на участки с суммарной протяженностью менее 10% от общей протяженности тепловых сетей, а именно – на трубные коммуникации и арматуру, расположенные в тепловых камерах, смотровых колодцах, а также на прилегающих к ним участках трубопроводов.

Согласно требованиям действующего законодательства, при утонении стенок трубопровода на 20% и более, трубопровод подлежит замене [1].

При расчетном сроке службы трубопроводов тепловых сетей не менее 30 лет, скорость наружной коррозии, учитываемая в проектной документации, для стальных труб не должна превышать 0,03 мм/год [2].

Для построения тепловой сети с расчетным сроком службы не менее 30 лет необходимо строгое выполнение следующих условий:

- грамотное проектирование;
- применение высококачественных материалов и оборудования при строительстве;
- квалифицированное и добросовестное проведение строительно-монтажных работ;
- ответственная эксплуатация.

В процессе эксплуатации тепловых камер и тепловых сетей возможно проявление критических факторов, резко снижающих расчетный срок службы трубопроводов: протечки грунтовых вод, подтопление и заливание тепловых камер и каналов, утечки теплоносителя через задвижки и компенсаторы, конденсация влаги на перекрытиях, воздействие антигололедных реагентов, сложные условия эксплуатации трубопроводов (городская среда, наводнения), образование конденсата на стенках и перекрытиях тепловых камер и т.д.

Основным способом защиты элементов трубопроводов тепловых сетей от наружной коррозии с целью увеличения фактического срока службы является применение защитных антикоррозионных покрытий, наносимых на внешнюю поверхность трубопроводов под тепловую изоляцию.

Компания ООО «ПК «КУРС» является отечественным производителем хорошо известных в России антикоррозионных и гидроизоляционных материалов марки «Вектор», «Курс» и «Магистраль» [3-5].

С момента выпуска в 1999 году первого окрасочного состава по настоящее время материалами производства ООО «ПК «КУРС» защищено более 3 000 000 м² трубопроводов, оборудования тепловых сетей и тепловых камер в теплоснабжающих/теплосетевых организациях России, что позволило ООО «ПК «КУРС» накопить опыт по

антикоррозионной и гидроизоляционной защите теплоэнергетического оборудования.

В соответствии с Экспертным заключением испытательной лаборатории ОАО «ВНИПИЭнергопром» от 22 ноября 2000 г. определено, что испытанная защитная композиция, состоящая из антикоррозионных материалов марки «Вектор», сохраняет защитные свойства в течение нормативного 25-ти летнего срока эксплуатации.

По данным МУП «Тепло Коломны», комплексная антикоррозионная защита тепловой сети с применением антикоррозионных материалов марки «Вектор» позволила предохранить трубопроводы, фасонные изделия от наружной коррозии и обеспечить безаварийную работу тепловой сети в течение 18 лет. За весь период эксплуатации повреждений на участке тепловой сети, вызванных вредным воздействием наружной коррозии, не зафиксировано (Акт от 04.07.2019 г.).

В целях повышения качества, безопасности и долговечности тепловых сетей (не менее 30 лет), специалисты компании ООО «ПК «КУРС», проводя постоянно научные изыскания и исследования, разработали обновленную линейку антикоррозионных полиуретановых материалов под маркой «Курс» на базе существующих, положительно себя зарекомендовавших полиуретановых покрытий под маркой «Вектор», однако с использованием более современных наполнителей, функциональных агентов, пигментов и химических добавок, которые улучшают не только физико-механические показатели красок, но и эксплуатационные.

В нее входят следующие основные материалы:

- антикоррозионный грунт «Курс-Антикор» для защиты металла от коррозии, ТУ 20.30.22-023-37491760-2021;
- покрывная эмаль «Курс-Протект», защищающая грунт и металл от внешних агрессивных сред и механических воздействий, ТУ 20.30.12-024-37491760-2021;
- защитное гидроизоляционное покрытие «Гидрокурс» с пониженной горючестью для стеклоткани, ТУ 20.30.12-022-37491760-2021.

Новая линейка материалов марки «Курс» включает в себя все особенности и преимуще-

щества существующих антикоррозионных покрытий, выпускаемых ООО «ПК «КУРС», а именно: высокую адгезию к металлическим поверхностям; повышенную износостойкость; высокие показатели механической прочности; химическую устойчивость покрытия к агрессивным средам; длительный срок эксплуатации.

Благодаря уникальному составу и усовершенствованной химической структуре лакокрасочной пленке, имеется ряд новых особенных свойств, привлекательных для сферы теплоснабжения:

- высокая эластичность, которая позволяет лакокрасочной пленке без последствий переносить тепловые расширения металлических конструкций при перепадах температур;
- ускоренное время высыхания;
- тиксотропное поведение краски, которое препятствует образованию подтеков;
- отсутствие оседания твердой фазы (наполнителей) при хранении краски, что значительно облегчает ее применение на объектах (табл.).

Наиболее практически важной в теплоэнергетике является система защиты металла от коррозии. Новая система защиты включает в себя всего два слоя: первый – антикоррозионный грунт «Курс-Антикор», второй – покрывная эмаль «Курс-Протект». Оба материала обладают повышенной толщиной слоя и ускоренным временем сушки. Общая толщина системы составляет 180...250 мкм (рис. 1).

Грунт «Курс-Антикор» – усовершенствованный антикоррозионный материал, предназначен для защиты от коррозии ме-

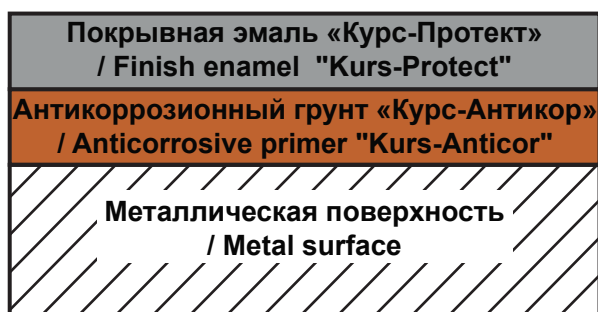


Рис. 1. Новая система защиты для тепловых сетей

Fig. 1. New protect system for thermal network

таллоконструкций, трубопроводов, технологического оборудования. Основными особенностями материала являются увеличенная толщина слоя (90...120 мкм) в сравнении с «Векторами», быстрота сушки материала, а также отсутствие оседания пигментов при хранении краски (рис. 2).

Покрывная эмаль «Курс-Протект» является покрывным защитным слоем на «Курс-Антикор». Его основная задача заключается в защите антикоррозионной краски, а также системы в целом от действия агрессивных сред и механических воздействий (рис. 3). Использование защитного покрывного слоя гарантирует дополнительную защиту, и соответственно, увеличивает срок службы защитной лакокрасочной системы. Толщина слоя материала (90...130 мкм) также вдвое превышает толщины материалов марки «Вектор». Кроме того, особенностью краски «Курс-Протект» является присутствие в системе уникального наполнителя, который придает краске сверхпрочность. Такой наполнитель, как правило, используют в красках, применяемых в местах с повышенными нагрузками, например, для дорожных разметок.

Для того, чтобы система работала долго и качественно, необходимо на стадии выкраса трубы учитывать следующие моменты. Во-первых, степень очистки металлической конструкции должна быть не ниже 3 согласно ГОСТ 9.402-2004, а именно: при осмотре без применения увеличительных



Рис. 2. «Курс-Антикор», Тепловая сеть

Fig. 2. «Kurs-Anticor», Thermal network



Таблица. Технические характеристики материалов «КУРС»

Table. Technical characteristics of materials «Kurs»

Показатель / Parametr	Грунт «Курс-Антикор» ТУ 20.30.22-0223-37491760-2021 / Ground «Kurs-Anticor» ТУ 20.30.22-023-37491760-2021	Эмаль «Курс-Протект» ТУ 20.30.12-024-37491760-2021 / Enamel «Kurs-Protect» ТУ 20.30.12-024-37491760-2021
время высыхания до степени 3 при 20 °С (по ГОСТ 19007), ч, не более / drying time to degree 3 at 20 ° C (according to GOST 19007), h, no more	4	4
жизнеспособность при 20 °С,ч, не более / vitality at 20 ° C, h, no more	3	3
массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток), %, не менее / mass fraction of non-volatile sub- stances (dry residue), %, not less	80	80
сушка покрытия / drying of the coating	естественная / natural	естественная / natural
поставка / shipment	комплект из двух компонентов / a set of two components	комплект из двух комплектов / a set of two components
Показатели покрытия после отверждения / Coating performance after hardening		
внешний вид / appearance	красно-коричневая пленка /red-brown film	серый/цветной / grey/colored
набор полной прочности, сут. / full strength set, day.	5	5
прочность пленки при ударе, см, не менее, (ГОСТ 4765) / impact strength of the film, cm, not less, (GOST 4765)	100	100
адгезия: метод решетчатых надрезов, балл (ГОСТ 31149-2014) метод отрыва, МПА, не менее (ГОСТ 32299) / adhesion: lattice incision method, score (GOST 31149-2014) separation method, MPA, not less (GOST 32299)	0 3	0 2
эластичность пленки при изгибе, мм, не более (ГОСТ 6806) / elasticity of the film during bending, mm, no more (GOST 6806)	1	1
водопоглощение пленки, %, не бо- лее (ГОСТ 33352) / water absorption of the film, %, no more (GOST 33352)	0,1	0,1
термостойкость, до °С (ГОСТ Р 53651-2009) / temperature resistance, up to °C (GOST R 53651-2009)	180	180



a



b

Рис. 3. Система защиты: «Курс-Антикор» + «Курс-Протект», Тепловая сеть
Fig. 3. System of protection: «Kurs-Anticor» + «Kurs-Protect», Thermal network

приборов поверхность должна быть свободной от масла, консистентной смазки и грязи, а также от большей части прокатной окалины, продуктов коррозии, лакокрасочных покрытий и посторонних частиц. Допускается наличие на поверхности трудно отделимой остаточной прокатной окалины. Важно отметить, что большинство антикоррозионных красок наносят на поверхность со степенью очистки 2. Такой степени очистки металла очень сложно достичь в трассовых (полевых) условиях. Благодаря своей химической природе, полиуретановые материалы компании «КУРС» прекрасно ложатся на поверхность третьей степени очистки и имеют высокую адгезию к поверхности.

Во-вторых, необходимо замерять толщину мокрого слоя краски и сухого. Измерение мокрого слоя краски производится прибором гребенка. Толщина сухого слоя краски измеряется электронным толщиномером. Контроль мокрой и сухой толщины лакокрасочной пленки позволит набрать необходимую толщину защитной системы в 180...250 мкм и обеспечит надежную защиту металла от коррозии на длительный срок.

В рамках XX отраслевой конференции «Теплоснабжение 2022», проведенной Некоммерческим партнерством «Российское теплоснабжение» (07-08 сентября 2022 г., г. Москва), компания ООО «ПК «КУРС» официально представила руководителям теплоснабжающих организаций новую ли-

нейку антикоррозионных материалов марки «КУРС», акцентировав внимание на улучшенные физико-механические, эксплуатационные и экономические показатели антикоррозионных материалов нового поколения для сферы теплоснабжения.

Применение антикоррозионных материалов марки «Курс» позволит теплоснабжающим организациям минимизировать эффект от вредного воздействия наружной коррозии и максимизировать безаварийный срок службы трубопроводов тепловых сетей в современных экономических условиях.

Принимая во внимание высокое качество материалов марки «Курс», отметим, что для заказчиков стоимость материалов марки «Курс» также имеет важное значение и она значительно ниже стоимости материалов марки «Вектор». Кроме того, при формировании проектно-сметной документации на антикоррозионные работы, стоимость малярных работ с применением материалов «Курс» будет формироваться из расчета стоимости работ по окрашиванию в два слоя, что на один слой меньше чем при окрашивании с применением материалов «Вектор». Начиная с 2022 года, компания ООО «ПК «КУРС» запустила в производство и производит новую линейку антикоррозионных материалов марки «Курс», которая в дальнейшем придет на смену антикоррозионным материалам марки «Вектор».

В 2024 году Центральный научно-ис-



следовательский институт коррозии и сертификации провел испытания двухслойного защитного покрытия «Курс» с целью оценки срока его возможной службы в условиях тепловых сетей. На основании проведенных комплексных стендовых испытаний, двухслойное защитное покрытие «Курс», состоящее из двух последовательно нанесенных лакокрасочных материалов (антикоррозионный грунт «Курс-Антикор» ТУ 20.30.22-023-37491760-2021, покрывная эмаль «Курс-Протект» ТУ 20.30.12-024-37491760-2021), предназначено для защиты наружных поверхностей трубопроводов тепловых сетей и соответствует требованиям к антикоррозионным покрытиям, применяемым для защиты теплопроводов, прокладываемых в каналах, бесканально, надземно и в тепловых камерах, в части термостойкости, водопоглощения и коррозионной стойкости и полностью сохраняет защитные свойства в течение нормативного 30-ти летнего срока эксплуатации (Протокол от 04.06.2024 года).

В рамках вышеизложенного, компания ООО «ПК «КУРС» предлагает, при проведении проектных работ на строительство, реконструкцию и капитальный ремонт тепловых сетей, закладывать в проекты, в части антикоррозионной защиты тепловых сетей, антикоррозионные материалы нового поколения марки «Курс» с целью создания условий обеспечения долговечности трубопроводов тепловых сетей.

Информация об авторах

Бурдыга Юрий Юрьевич, к.т.н., заместитель директора, ООО «ПК «КУРС», г. Москва, Российская Федерация

Чевычалов Дмитрий Александрович, технический директор, ООО «ПК «КУРС», г. Москва, Российская Федерация

Табакова Наталья Александровна, главный химик-технолог, ООО «ПК «КУРС», г. Москва, Российская Федерация

Литература

1. «Правила технической эксплуатации тепловых энергоустановок».
2. СП 124.13330.2012 «Тепловые сети. Актуализированная редакция СНиП 41-02-2003»
3. Филончик П.Е., Звонарев А.А., Бурдыга Ю.Ю. Усовершенствованная конструкция теплопроводов в ППУ изоляции с антикоррозионным покрытием // Практика противокоррозионной защиты. – 2013. – №1(67). – С. 45-46.
4. Бурдыга. Ю.Ю., Буланович В.Ф. Защита действующих и строящихся тепловых сетей // Коммунальный комплекс России. – 2017. – №10(160). – С. 8-10.
5. 50-летие «Мособлтеплоэнерго». Вчера, сегодня, завтра. – 2018. – С. 174-175.

References

1. Rules of technical operation of thermal power plants. (in Russ.)
2. SR 124.13330.2012 «Thermal networks. Updated version BCR 41-02-2003» (in Russ.)
3. Filonchik, P. E., Zvonarev, A. A., Burdyga, Y. Y. (2013). Developed Construction of Heat Pipe-lines in Urethane Foam Insulation with Anticorrosion Coating. *Theory and practice of corrosion protection*, 1(67), 45-46. (in Russ.)
4. Burdyga, Y. Y., Bulanovich, V. F. (2017). Protect of existing and under construction thermal networks. *The municipal complex of Russia*, 10(160), 8-10. (in Russ.)
5. (2018). 50-year «MOSOBLTEPLOENERGO». *Yesterday, today, tomorrow*, 174-175. (in Russ.)

Information about authors

Yury Y. Burdyga, Ph.D. in Technical Sciences, Vice-Director PK «KURS», Moscow, Russian Federation

Dmitry A. Chevalov, Technical Director PK «KURS», Moscow, Russian Federation

Natalia A. Tabakova, Chief Chemical Technologist PK «KURS», Moscow, Russian Federation

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.



**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**

Тип статьи: научная, оригинальная

**CORROSION AND CORROSION
PROTECTION – GENERAL ISSUES**

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-6>

**Анализ CO₂-коррозии в образцах воды из западной части Каспийского моря:
выводы из Сумгаита, Нефтчала, Бильгяха и Пираллахи**

В.М. Аббасов, Д.Б. Агамалиева✉, Э.А. Айдынсой, З.З. Агамалиев

Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,
Азербайджан, AZ 1025 г. Баку, пр-т Ходжалы, д. 30

e-mail: durna.agamaliyeva@mail.ru

Аннотация. Коррозия, вызванная углекислым газом (CO₂), представляет значительные проблемы для морской инфраструктуры, особенно влияя на нефтегазовую отрасль. Данное исследование посвящено изучению скоростей коррозии CO₂ в образцах воды, собранных из четырех ключевых мест в западной части Каспийского моря: Сумгаит, Нефтчала, Бильгях и Пираллахи. С использованием гравиметрического анализа мы измеряли скорости коррозии стальных пластин, погруженных в эти воды на пять часов при комнатной температуре. Результаты показали различную степень агрессивности коррозии, причем самые высокие показатели наблюдались в Сумгаите и Нефтчале. Эти данные подчеркивают географическую изменчивость химии воды и ее влияние на коррозию. Понимание этих закономерностей важно для разработки целенаправленных стратегий контроля коррозии, особенно в отраслях нефте- и газодобычи, где долговечность инфраструктуры является критически важной, таких как нефть, газ и транспорт. Данное исследование закладывает основу для будущих исследований ингибиторов коррозии и предоставляет ценные данные для улучшения защитных мер в промышленности Каспийского региона.

Ключевые слова: Каспийское море, коррозия углекислым газом, коррозия стали, морская среда

Для цитирования: Аббасов В.М., Агамалиева Д.Б., Айдынсой Э.А., Агамалиев З.З. Анализ CO₂-коррозии в образцах воды из западной части Каспийского моря: выводы из Сумгаита, Нефтчала, Бильгяха и Пираллахи // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 53-59. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-6>

Статья получена 20.09.2024. Принята к публикации 06.11.2024. Опубликовано 01.12.2024.

**CO₂ Corrosion Analysis of Water Samples from the Western Caspian Sea:
Insights from Sumqayit, Neftchala, Bilgah, and Pirallahi**

Vagif M. Abbasov, Durna B. Agamaliyeva✉, Emil A. Aydinsoy, Zaur Z. Agamaliyev

Institute of Petrochemical Processes, named after Yu.G. Mamedaliyev
Ministry of Science and Education of Azerbaijan,
Azerbaijan, AZ 1025, Baku, Khojaly Avenue, 30

e-mail: durna.agamaliyeva@mail.ru

Abstract. Corrosion caused by carbon dioxide (CO₂) poses considerable problems to infrastructure in maritime settings, significantly impacting the oil and gas industries. This study examines the CO₂ corrosion rates in water samples obtained from four significant sites in the western Caspian Sea: Sumqayit, Neftchala, Bilgah, and Pirallahi. We utilised gravimetric analysis to quantify the corrosion rates of steel plates submerged in these fluids for five hours at ambient temperature. The findings indicated differing degrees of corrosion aggressiveness throughout the locales, with Sumqayit and Neftchala demonstrating the most outstanding rates. This underscores the geographical variability in water chemistry and its influence on corrosion. Comprehending these patterns is vital for formulating tailored corrosion control strategies, especially in industries such as oil, gas, and transportation, where the durability of infrastructure is paramount. The work establishes a foundation for future investigations into corrosion inhibitors, providing insights for improving protective strategies in the industrial settings of the Caspian area.

Keywords: Caspian Sea, Carbon Dioxide Corrosion, Steel Corrosion, Marine Environment

For citation: Abbasov, V. M., Agamaliyeva, D. B., Aydinsoy, E. A. & Agamaliyev, Z. Z. (2024). CO₂ Corrosion Analysis of Water Samples from the Western Caspian Sea: Insights from Sumqayit, Neftchala, Bilgah, and Pirallahi. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 53-59. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-6>

Received September 20, 2024. Accepted for publication November 06, 2024. Published December 12, 2024.

Introduction

Carbon dioxide (CO_2) corrosion is critical for infrastructure exposed to marine environments, particularly in regions rich in oil and gas resources like the Caspian Sea. The Caspian Sea's western shores, where industrial activities are concentrated, are subject to environmental conditions that accelerate corrosion processes. Understanding the specific corrosion dynamics in this region is crucial for developing effective mitigation strategies to protect pipelines, storage tanks, and other critical infrastructure [1, 2].

CO_2 corrosion, often referred to as "sweet corrosion," occurs when CO_2 dissolves in water to form carbonic acid (H_2CO_3), which then dissociates into hydrogen ions (H^+) and bicarbonate ions (HCO_3^-). The hydrogen ions contribute to the cathodic reactions that result in metal corrosion, such as steel. Several studies have highlighted the impact of CO_2 corrosion on metals in different environments. For instance, research on the corrosion aggressiveness of oilfield waters has shown that local water chemistry, temperature, and pressure significantly influence corrosion rates [2, 3]. However, there is limited data on CO_2 corrosion specific to the Caspian Sea, particularly in the western regions. This study aims to fill this gap by comparing corrosion rates in four key locations: Sumqayit, Neftchala, Bilgah, and Pirallahi.

Recent research has shown that elevated levels of CO_2 can speed up the pace of corrosion in pipeline systems. This emphasises the significance of comprehending the chemical interactions in various water compositions and pressures. This observation is especially pertinent to our investigation of CO_2 corrosion in the Caspian Sea, as varied environmental variables may influence the corrosion rates at various places.

Materials and Methods

Sample Collection and Preparation: Water samples were collected from four key locations on the western shores of the Caspian Sea: Sumqayit, Neftchala, Bilgah, and Pirallahi. Each location represents a unique environmental and industrial condition that could influence corrosion rates. The samples were stored in clean, airtight containers to prevent contamination and transported to the laboratory for analysis.

Sumqayit, the second-largest city in Azerbaijan, is a significant industrial hub with a multitude

of factories that may release industrial pollutants into its coastal waterways. On the other hand, Bilgah is a well-liked beach destination close to Baku, where the water composition is influenced by tourism and the discharge of urban waste. Pirallahi, situated at the extremity of the Absheron Peninsula, is distinguished by substantial petroleum drilling operations, which have a notable effect on the adjacent waterways by releasing hydrocarbons and industrial waste products. Neftchala, a little city situated at the point where the Kura River and the Caspian Sea meet, has a distinctive salty environment. This environment is impacted by the inflow of freshwater and the fishing activities carried out by the locals. As a result, it provides unique circumstances for conducting corrosion studies. Experiment locations can be seen on the figure.

Corrosion Testing Procedure: Steel plates were used as the test material to simulate the typical construction materials exposed to these environments. The plates were cleaned and weighed (initial mass: m_1, m_2), and then submerged in the collected water samples for five hours at room temperature. The gravimetric analysis technique was employed to measure the percentage of metal loss due to corrosion. After the exposure period, the plates were cleaned to remove any corrosion products, dried, and reweighed (final mass: m_1', m_2') [3].

The corrosion rate (p) It was calculated using the formula:

$$p = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Where

- Δm Is the average mass loss,
- S Is the surface area of the steel bar,
- t Is the time of exposure in hours?

The corrosion aggressiveness is expressed in grams per square meter per hour ($g/m^2 \cdot h$).

This work uses weight loss measurements to ascertain the corrosion rates of Iron in various water samples, following a methodology similar to the ones described in [5]. These methods are generally acknowledged for their dependability and efficiency in measuring the deterioration of metals in settings saturated with CO_2 .

Results

The corrosion rate data for the four locations is summarised in *Table 1*.

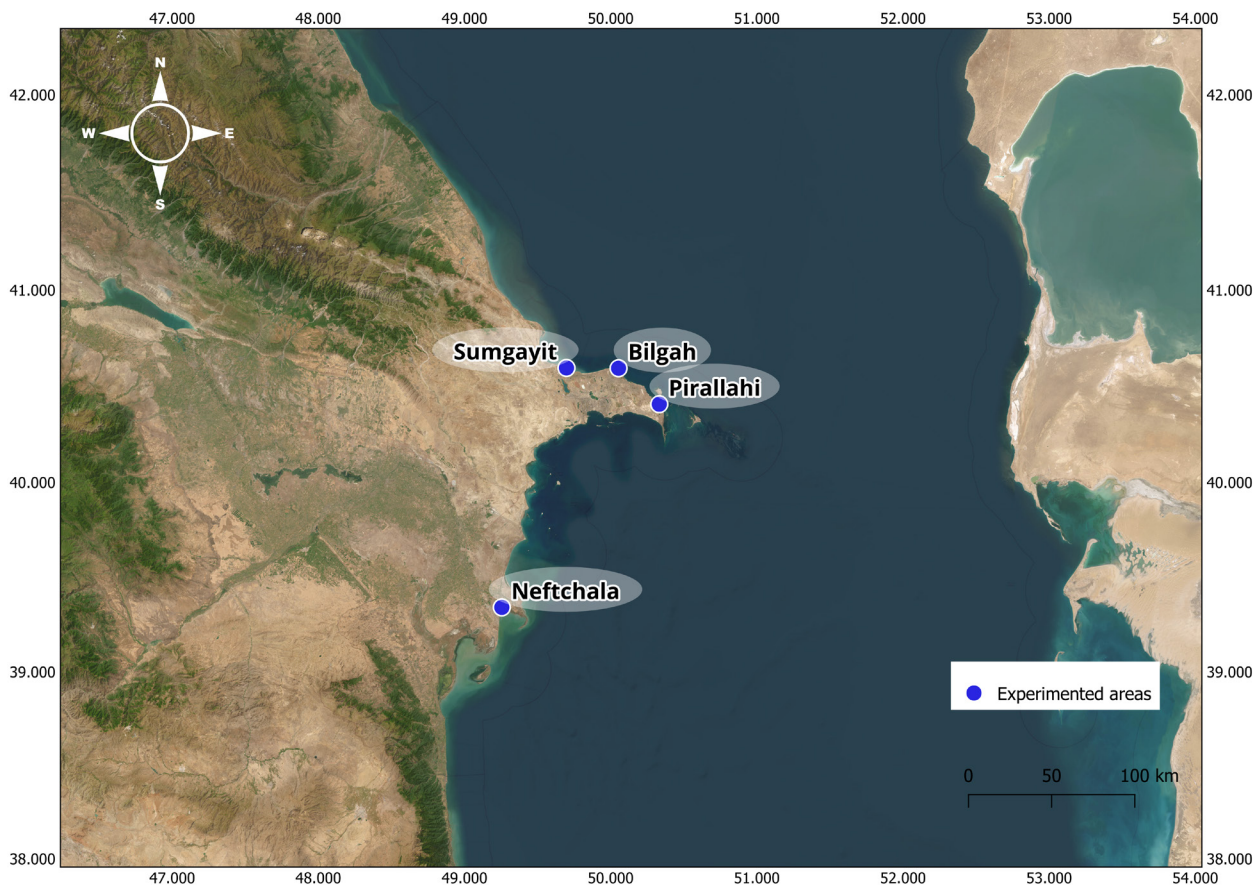


Рис. Места исследований в Каспийском море

Fig. Study Locations in the Caspian Sea

As Table 1 shows, the corrosion aggressiveness was calculated to be $0.8345 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$. The water sample turned yellowish after the experiment, indicating the potential formation of iron oxide or other corrosion products, which aligns with observations made in other studies [1,7]. Neftchala, Bilgah, and Pirallahi exhibited higher corrosion rates of 1.3586 , 1.3448 , and $1.3724 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, respectively, suggesting a more

aggressive corrosive environment.

This study utilised the ASTM G31-21 standard, officially known as the 'Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals,' to evaluate the corrosive nature of water samples. ASTM G31-21 is a well-regarded standard that offers extensive instructions for laboratory immersion tests to assess the corrosion characteristics of metals and alloys

Таблица 1. Результаты коррозии CO_2 для исследованных мест

Table 1. CO_2 Corrosion results for experimented locations

Location	Initial Mass (g)	Final Mass (g)	Mass Loss (g)	Corrosion Aggressiveness ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)
Sumqayit	13.0730, 12.8788	13.0660, 12.8737	0.0070, 0.0051	0.8345
Neftchala	12.5799, 13.7486	12.5703, 13.7385	0.0096, 0.0101	1.3586
Bilgah	13.9850, 13.6386	13.9754, 13.6287	0.0096, 0.0099	1.3448
Pirallahi	12.8613, 13.4228	12.8511, 13.4131	0.0102, 0.0097	1.3724

in controlled environments. The standard replicates different environmental conditions in a controlled laboratory environment to measure the rate of corrosion and gain insight into the underlying causes.

The ASTM G31-21 standard provides guidelines for preparing test specimens, selecting corrosive media, and conducting immersion testing. It specifies the duration of the test and the ambient parameters, such as temperature and flow that need to be controlled. The guideline highlights the significance of maintaining uniform test circumstances to guarantee the reproducibility and comparability of outcomes. Additionally, it offers techniques for determining the corrosion rate by analysing the mass lost, measured in millimetres per year (mm/year). This information can be utilised to classify the level of corrosiveness in the tested surroundings.

ASTM G31-21 categorises corrosion rates into four distinct levels: low, moderate, high, and extremely high. These levels are determined by the amount of material lost over a given period. These categories aid in assessing the necessity for corrosion mitigation measures, such as implementing coatings, utilising corrosion inhibitors, or selecting appropriate materials. For the sake of our research, we translated the corrosion rate categories from millimetres per year to grams per square meter per hour ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$), which is the unit of measurement employed in our experiments. This conversion allows for a direct comparison between the two. The following table summarises the corrosion rate categories defined by ASTM G31-21 and their corresponding equivalents in grams per square meter per hour for Iron 3. This conversion enables a significant evaluation of the corrosiveness of the water samples from the Caspian Sea by the rules of the standard. The ASTM G31-21 standards

are displayed in *Table 2*.

The ASTM G31-21 standard is essential in corrosion studies. It establishes a structure for assessing the corrosive nature of various environments and their effects on materials. This standard assists engineers and researchers in choosing suitable corrosion control measures and materials for specific applications.

Discussion

The results indicate significant variability in CO_2 corrosion aggressiveness across the different locations in the western Caspian Sea. The yellowish discolouration of the water post-experiment may be due to the formation of ferrous or ferric hydroxides, which can occur under certain pH and oxygen conditions [2, 9].

Conversely, the higher corrosion rates result in more corrosive conditions, potentially due to higher dissolved salts, oxygen, or other corrosive agents. The aggressive nature of these environments aligns with findings from previous studies that highlight the impact of water chemistry on CO_2 corrosion rates [8,10]. For example, chloride ions accelerate corrosion by breaking down passive oxide layers on steel surfaces, facilitating further metal dissolution [4,11].

Although primarily studied in the context of biocorrosion caused by sulfate-reducing bacteria, recent research on inhibitors such as alkylamine complexes and oligomethylene aryl sulfonates demonstrates their potential for broad-spectrum corrosion protection, which may inform future strategies for mitigating CO_2 -induced corrosion [12,13].

According to ASTM G31-21 standards, the experimental results for the four coastline locations (Sumqayit, Bilgah, Pirallahi, and Neftchala) indicate corrosion rates classified as 'Very High Corrosion Rate'. More precisely, the cor-

Таблица 2. Категории скоростей коррозии по ASTM G31-21

Table 2. ASTM G31-21 Corrosion Rate Categories

Corrosion Rate Category	Range (mm/year)	Equivalent ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)
Low Corrosion Rate	< 0.1	< 0.000896
Moderate Corrosion Rate	0.1...0.5	0.000896...0.00448
High Corrosion Rate	0.5...1.0	0.00448...0.00896
Very High Corrosion Rate	> 1.0	> 0.00896

rosion rates varied between 9.31 mm/year for Sumqayit and 15.32 mm/year for Pirallahi. All of these values were considerably higher than the threshold of 1.0 mm/year, which is used to classify an environment as having a very high level of corrosion. These findings indicate that Iron 3 will likely undergo rapid deterioration unless appropriate corrosion prevention methods are used. The significant levels of corrosion witnessed at Bilgah, Pirallahi, and Neftchala, specifically, highlight the immediate necessity for effective mitigation techniques, such as employing improved coatings, corrosion inhibitors, or alternative materials that possess more resistance to CO_2 and maritime corrosion. The results emphasise the significance of consistent surveillance and upkeep to avert structural collapse and guarantee prolonged resilience in such hostile surroundings.

Understanding these differences is crucial for infrastructure management and planning. The high corrosion rates in Neftchala, Bilgah, and Pirallahi highlight the need for enhanced corrosion protection measures in these regions. Future research should focus on the application of corrosion inhibitors, as previous studies have shown their effectiveness in reducing CO_2 corrosion in similar environments [3].

Conclusion

The analysis reveals significant differences in CO_2 corrosion aggressiveness across the four studied locations in the western Caspian Sea, with Sumgayit showing the lowest corrosion rates and Pirallahi experiencing the highest. The findings indicate that all examined areas are subject to extreme corrosion conditions, underscoring the urgent need for developing advanced corrosion inhibitors and other mitigation technologies. These results highlight the critical importance of tailored, location-specific corrosion management strategies to protect infrastructure and promote sustainable development in this region. Future research should focus on innovating effective solutions to counteract the severe corrosion aggressiveness identified in these environments.

Литература

1. Набиева Н.Д., Агамалиева Д.Б., Исмаилов Т.А., Маммадалиев Я.Х. Изучение ингибирующих и бактерицидных свойств побоч-

ного продукта производства белого масла против демульгатора и коррозии // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2021. – Т. 22, № 4. – С. 546-551.

2. Аббасов В.М., Агамалиева Д.Б., Исмаилов Т.А., Гусейнова Г.Х. Ингибирующее действие сульфатного продукта амидов подсолнечного масла на коррозионную агрессивность карабахской глины // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2024. – Специальный выпуск №1. – С. 94-102. <https://doi.org/10.62972/1726-4685.si2024.1.94>

3. Аббасов В.М., Агамалиева Д.Б., Афандиева Л.М., Агамалиев З.З., Алиева Н.М., Пашаева З.Н., Гурбанова Ф.Дж. Исследование влияния комплексов алкилгалогенидов амидоамина кукурузного масла на кинетику коррозии CO_2 // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2024. – Т. 25, № 2. – С. 313-322. <https://doi.org/10.62972/1726-4685.2024.2.313>

4. Эзизбейли А.Р., Талыбов Г.М., Агамалиева Д.Б., Мехтизада У.С. Хемо- и региоселективное алкокисгалогенирование аллилметакрилата насыщенными C_7-C_{10} - алканами-1 и исследование коррозии металлов в среде CO_2 и биокоррозии // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2021. – Т. 22, №1. – С. 159-171.

5. Чой Ю., Нешич С. Определение коррозионного потенциала трубопровода для транспорта CO_2 в условиях системы высокого $P(CO_2)$ – водной среды // Международный журнал по контролю парниковых газов. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 788-797. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.11.008>

6. Афандиева Л.М., Аббасов В.М., Агамалиева Д.Б., Мурсалов Н.И., Жабраилзаде Ш.З., Мамедова Н.М., Сеидахмадова Ф.Н., Тагизаде З.Ю. Исследование производных имидазолина, полученных из синтетических нефтяных кислот, в качестве ингибиторов коррозии // Журнал продвинутой химии. – 2016. – Т. 11, №1. – С. 3372–3381. <https://doi.org/10.24297/jac.v11i1.2225>

7. Мурсалов Н.И., Жабраилзаде Ш.З., Аббасов В.М., Гулиев А.А., Гулузаде А.Г., Бадалова Г.Н., Дуздабан Х.Р. Исследование влияния производных имидазолина на сероводородную коррозию // Химические проблемы. – 2015. – Т. 13, №2. – С. 159–164. (На азербайджанском языке).

8. Аббасов В.М., Мамадбейли Э.Х., Агамалиева Д.Б., Маммудова Л.А., Тахирова Ф.Ф., Бабаева В.Г., Аббасова Х.А. Влияние неорганических комплексов имидазолина на основе синтетических нефтяных кислот и триэтиленetetрамина на коррозию диоксида углерода // Химические проблемы. – 2017. – №4. – С. 364-369.

9. Аббасов В.М., Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г., Агамалиева Д.Б., Гаджиева С.Я., Мамедова Н.М. Влияние производных имидазолина на основе синтетических нефтяных кислот на кинетику коррозии стали в среде CO₂ // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2016. – Т. 17, №1. – С. 3-8.

10. Аббасов В.М., Агамалиева Д.Б., Гурбанова Ф.Дж., Талыбов А.Г., Эфендиева Л.М., Айюбов И.Х., Кахраманова К.А., Сеидзаде Р.Х. Изучение пентилбромидного комплекса амидоamina подсолнечного масла как ингибитора коррозии // Zenodo (CERN). – 2023. – № 50, – С. 5-6. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7647349>

11. Исмайылов И. Адсорбционные и ингибирующие свойства новых сурфактантов на основе жирных кислот пальмового масла на углеродистой стали в среде, содержащей CO₂ // Международный исследовательский журнал чистой и прикладной химии. – 2014. – Т. 4, №3. – С. 299-314. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2014/4524>

12. Агамалиева Д.Б., Аббасов М.М., Аббасов В.М., Алиева Х.Х. Синтез комплексов алкиламинов на основе малеиновых кислот и исследование их бактерицидных свойств // Практика противокоррозионной защиты – 2022. – Т. 27, №1. – С. 42-48. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2022.103.1-4>

13. Ибрагимова М.Д., Мамедханова С.А., Абдулазаде А.Б., Агамалиева Д.Б., Сеидова С.А., Мамедова Н.М. Влияние олигометиленарилсульфонатов, полученных на основе легкого газойля каталитического крекинга, на процесс биокоррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, №4. – С. 18-25. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2>

References

1. Nabiyeva, N. D., Aghamaliyeva, D. B., Ismayilov, T. A., & Mammadaliyev, Y. H. (2021). Study of inhibitory-bactericidal properties of

the byproduct of white oil production against deemulsifier and corrosion. *Processes of Petrochemistry and Oil-Refining (PPOR)*, 22(4), 546-551.

2. Abbasov, V. M., Aghamaliyeva, D. B., Ismayilov, T. A., & Huseynova, G. H. (2024). The inhibitory effect of sunflower oil amide sulfate product on the corrosion aggressiveness of Karabakh clay water. *Processes of Petrochemistry and Oil-Refining (PPOR), Special Issue 1*, 94-102. <https://doi.org/10.62972/1726-4685.si2024.1.94>

3. Abbasov, V. M., Aghamaliyeva, D. B., Afandiyeva, L. M., Aghamaliyev, Z. Z., Aliyeva, N. M., Pashayeva, Z. N., & Gurbanova, F. C. (2024). The study of the effect of alkylhalogenide complexes of amidoamine of corn oil on the kinetics of CO₂ corrosion. *Processes of Petrochemistry and Oil-Refining (PPOR)*, 02, 313-322. <https://doi.org/10.62972/1726-4685.2024.2.313>

4. Ezizbeyli, A. R., Talybov, G. M., Aghamaliyeva, D. B., & Mehtizada, U. S. (2021). Chemo- and regio-selective alkoxyhalogenation of allylmethacrylate with saturated C₇-C₁₀ - alkanol-1 and investigation on CO₂ corrosion of metals and biocorrosion. *Processes of Petrochemistry and Oil-Refining (PPOR)*, 22(1), 159-171.

5. Choi, Y., & Nešić, S. (2010). Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high P(CO₂)-water environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 788-797. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.11.008>

6. Afandiyeva, L. M., Abbasov, V. M., Aghamaliyeva, D. B., Mursalov, N. I., ShZ, J., Mammadova, N. M., Seyidahmadova, F. N., & Tagizade, Z. Y. (2016). Investigation of imidazoline derivatives obtained from synthetic petroleum acids as corrosion inhibitors. *Journal of Advances in Chemistry*, 11(1), 3372-3381. <https://doi.org/10.24297/jac.v11i1.2225>

7. Mursalov, N. I., Jabrailzadeh, Sh. Z., Abbasov, V. M., Guliyev, A. A., Guluzadeh, A. G., Badalova, G. N., & Duzdaban, Kh. R. (2015). Research into effect of imidazoline derivatives on hydrogen sulfide corrosion. *Chemical Problems*, 13(2), 159-164. (In Azerbaijani).

8. Abbasov, V. M., Mamadbayli, E. H., Aghamaliyeva, D. B., Mahmudova, L. A., Tahirova, F. F., Babayeva, V. H., & Abbasova, Kh. A. (2017). Effect of inorganic complexes of imida-



zoline based on synthetic petroleum acids and triethyltetramin against carbon dioxide corrosion. *Chemical Problems Journal*, 4, 364-369.

9. Abbasov, V. M., Aliyeva, L. I., Efendiyeva, L. M., Nuriyev, L. G., Agamaliyeva, D. B., Gadzhiyeva, S. Ya., & Mamedova, N. M. (2016). Influence of imidazoline derivatives of synthetic oil acids on kinetics of process of CO₂-steel corrosion. *Processes of Petrochemistry and Oil-Refining (PPOR)*, 17(1), 3-8.

10. Abbasov, V. M., Agamaliyeva, D. B., Gurbanova, F. J., Talybov, A. H., Efendiyeva, L. M., Ayyubov, I. H., Kahramanova, K. A., & Seidzade, R. Kh. (2023). Study of pentyl bromide complex of amidoamine of sunflower acids as a corrosion inhibitor. *Zenodo (CERN European Organization for Nuclear Research)*, 50, 5-6. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7647349>

11. Ismayilov, I. (2014). Adsorption and corrosion inhibitive properties of novel surfactants

in the series of fatty acids based on palm oil on carbon steel in CO₂-containing solution. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4(3), 299-314. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2014/4524>

12. Agamaliyeva, D. B., Abbasov, M. M., Abbasov, V. M., & Alieva, Kh. Kh. (2022). Synthesis of alkylamine complexes based on maleic acids and investigation of bactericidal properties. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(1), 42-48. (In Russ). <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2022.103.1-4>

13. Ibragimova, M. D., Mamedkhanova, S. A., Abdulazade, A. B., Agamaliyeva, D. B., Seidova, S. A., & Mamedova, N. M. (2020). Influence of oligomethylenaryl sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 18-25. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2>

Информация об авторах

Аббасов Вагиф Магеррам, академик, генеральный директор, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджанская Республика

Агамалиева Дурна Бабек, доктор философии по химическим наукам, доцент, заведующая лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджанская Республика

Айдынсой Эмиль Айдын, аспирант, младший научный сотрудник, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджанская Республика

Агамалиев Заур Забил, доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджанская Республика

Information about authors

Vagif M. Abbasov, Academician, director general, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Republic of Azerbaijan

Durna B. Aghamaliyeva, Doctor of philosophy on chemical sciences, assistant professor, head of the laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan Republic

Emil A. Aydinsoy, postgraduate, junior scientific staff, Institute of Petrochemical Processes, named after Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan, Baku, Azerbaijan Republic

Zaur Z. Aghamaliyev, Doctor of technical sciences, assistant professor, head of the laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan Republic



Компания ООО «ПК «КУРС» предлагает надежные и эффективные решения в сфере защитных лакокрасочных покрытий:

- антикоррозионные и гидроизоляционные составы;
- ультрафиолетостойкие эмали (любой RAL);
- пропитки по бетону.

Контактная информация: тел.: +7 (495) 988-06-08;

e-mail: info@vektorantikor.ru



**СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАН-
НЫХ В 2024 ГОДУ**

**LIST OF ARTICLES,
PUBLISHED IN 2024**

Т. 29, № 1

1. А.А. Петрушина, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, А.И. Хафизова, Н.А. Аснис, А.С. Касатикова, В.Д. Парфенова
Защитные и антиобледенительные супергидрофобные покрытия на алюминиевом сплаве АМг6
2. Т.Д. Гладких, А.Н. Маркин
Оценка локальной коррозии по данным, получаемым с датчиков электрического сопротивления (часть 1)
3. П.А. Николайчук, П.А. Васильев, Ю.А. Енова
Ингибирующие свойства отвара Melissa officinalis против коррозии низкоуглеродистой стали в сернокислых средах
4. И.Н. Ганиев, М.М. Саидов, У.Н. Файзуллоев, Х.М. Ходжаназаров
Анодное поведение алюминиевого сплава АМ4.5Мг1 типа дюралюмин, легированного празеодимом, в растворе NaCl
5. Л.Г. Князева, Н.А. Курьято, А.В. Дорохов, В.А. Брыксина
Масляные композиции с парафином и присадкой М-531 для защиты меди от атмосферной коррозии

Т. 29, № 2

1. Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин
Перспективные направления исследований внутренней коррозии газопроводов в углекислотных средах
2. А.Н. Маркин
Оценка локальной коррозии по данным, получаемым с датчиков электрического сопротивления (часть 2)
3. Н.Г. Ануфриев, Ю.А. Кузенков
Электрохимические особенности коррозии сталей в морской воде тропиков
4. И.Н. Ганиев, Д.Ч. Курбонов, Х.М. Ходжаназаров, Дж.Х. Джайлоев
Анодное поведение алюминиевого проводникового сплава АIV0.1, легированного литием, в среде раствора NaCl
5. А.Г. Холодкова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян
Электролит меднения на основе комплексов оксиэтилендифосфоновой кислоты



Т. 29, № 3

1. Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин

Методические аспекты исследования агрессивности пластовых сред и условий подземных хранилищ газа по отношению к скважинному оборудованию и трубопроводам

2. В.А. Брыксина, Л.Е. Цыганкова, Н.А. Курьято

Использование просроченного препарата Anaprilin против коррозии углеродистой стали

3. О.Ю. Милованов, Д.В. Климов, С.Н. Кузьмин, С.В. Григорьев, К.И. Милованов

О технологии повышения эффективности и надежности котлов, сжигающих биоотходы в кипящем слое инертного материала

4. И.Н. Ганиев, С.С. Савдуллоева, С.У. Худойбердизода, Дж.Х. Джайлоев

Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl

5. Н.А. Ершова, Н.А. Поляков

Электролит радионуклидного никелирования полной выработки

Т. 29, № 4

1. О.А. Шлома, А.А. Абрашов, Н.Н. Гаврилова, О. В. Жилина, Н.С. Григорян, Е.В. Новиков

Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на алюминиевом сплаве AlMg6

2. Л.Е. Цыганкова, Л.Д. Родионова, А.А. Урядников, Д.А. Горлов, И.А. Ломакина, Н.В. Шель

Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия на стали, полученного электрохимическим способом

3. З.С. Аллахвердиев

Тиоамидные соединения как присадки к нефтяным маслам

4. С.И. Бойко, Н.В. Мамоненко

Инновационный подход к противокоррозионной защите трубопроводных конструкций из нержавеющей сталей на АЭС

5. Ю.Ю. Бурдыга, Д.А. Чевычалов, Н.А. Табакова

Новое поколение антикоррозионных материалов для защиты тепловых сетей

6. В.М. Аббасов, Д.Б. Агамалиева, Э.А. Айдынсой, З.З.Агамалиев

Анализ CO₂-коррозии в образцах воды из западной части Каспийского моря: выводы из Сумгаита, Нефтчалы, Бильгяха и Пираллахи



СЕРТИФИКАЦИЯ

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

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты соответствия	
ООО «Медиум-Строй», г. Дубна	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «ПЛАЗМА», г. Альметьевск	Реагент «GERTEKS-S59»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Ингибитор сальникообразования «GERTEKS-S71»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «GERTEKS-EMUL-55»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-DE»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	«GERTEKS-MR-S»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент для буровых растворов «Gerteks-КЛСП» (смолополимер)
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Дезэмульгаторы NG NE-1, NG NE-2
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Боросиликатный реагент «GERTEKS-S»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Синтетические гелеобразователи NG FX-4, NG FX-5, NG FX-6
ООО «2С», г. Москва	Силикатный гелеобразующий состав 2С-СГС
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Стабилизаторы глин NG CS-1, NG CS-2
ООО «2С», г. Москва	Многокомпонентная композиция «2С» (марки 2С-Т и 2С-К, 2С-Р и 2С-М)
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Боратный сшиватель WGXL-9.1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-BMS»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Асфальт сульфированный GERTEKS W-511
ООО «2С», г. Москва	Растворитель асфальтосмолистых и парафинистых отложений 2С-РАСПО



СЕРТИФИКАЦИЯ
ПРОДОЛЖЕНИЕ

ООО «СИЯНИЕ», г. Самара	Полимерный состав PolyPlast
ООО «2С», г. Москва	Облегченная тампонажная композиция «2С-ОК»
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Пенообразователь FA-1
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Активатор RCP пропанта NG Activ-RCP
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой сшиватель NG DXL
ООО «ТимерПласт», Татарстан, село Столбище	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Порошок силиката натрия гидратированного «GERTEKS-N»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Порошок силиката калия гидратированного «GERTEKS-K»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сшиватель NG XL-1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-STAB»
ООО «НПФ «Резинотехсервис», г. Москва	Смеси резиновые, уплотнения, пробки, поршни для буровой техники, нефтегазохимических производств, противовыбросового оборудования, для капитального и подземного ремонта скважин
Сертификаты на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти	
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «GERTEKS-EMUL-55»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-DE»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент для буровых растворов «Gerteks-КЛСП» (смолополимер)
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Деэмульгаторы NG NE-1, NG NE-2
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Боросиликатный реагент «GERTEKS-S»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Синтетические гелеобразователи NG FX-4, NG FX-5, NG FX-6
ООО «Нефтепромсервис-Пермь», г. Пермь	Ингибитор комплексного действия твердый серии ФКБ-1



СЕРТИФИКАЦИЯ
ПРОДОЛЖЕНИЕ

АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Стабилизаторы глин NG CS-1, NG CS-2
ООО «Архим», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-BMS»
ООО «2С», г. Москва	Растворитель асфальтосмолистых и парафинистых отложений 2С-РАСПО
ООО «СИЯНИЕ», г. Самара	Полимерный состав PolyPlast
ООО «2С», г. Москва	Облегченная тампонажная композиция «2С-ОК»
ООО «2С», г. Москва	Силикатный гелеобразующий состав 2С-СГС
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Боратный сшиватель WGXL-9.1
ООО «2С», г. Москва	Многокомпонентная композиция «2С» (марки 2С-Т, 2С-К, 2С-Р, 2С-М)
ООО «2С», г. Москва	Реагент для селективной изоляции водопритока в скважину 2С-Полипан (марка «Полипан-1», «Полипан-2», «Полипан-3»)
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Пенообразователь FA-1
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Активатор RCP проппанта NG Activ-RCP
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой сшиватель NG DXL
ООО «ПРОХИМ-УРАЛ», г. Пермь	Низкотемпературный удалитель кристаллогидратов (НУК)
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Порошок силиката натрия гидратированного «GERTEKS-N»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Порошок силиката калия гидратированного «GERTEKS-K»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сшиватель NG XL-1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-STAB»

ИЛ «Центр физхимэкспертизы»

Испытательная лаборатория «ЦЕНТР СУДЕБНЫХ И НЕСУДЕБНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ И ИССЛЕДОВАНИЙ» (ИЛ «Центр физхимэкспертизы», Аттестат аккредитации ТЭК RU. 03 ЮЛ22-Кор-019), созданная совместно Центральным научно-исследовательским институтом коррозии и сертификации и Институтом физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, проводит **все виды физико-химических анализов, экспертиз, обследований материалов и оборудования, в том числе для арбитражных процессов**. По результатам работы оформляются официальные протоколы и заключения.

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

+7 985 776 10 21

+7 916 233 96 59

e-mail: cartec-com@mail.ru





ЗАО «ЭЛЕКТРОХИМЗАЩИТА»

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

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

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

Продукция эксплуатируется более 20 лет

**ШИРОКИЙ
СПЕКТР
СЕРИЙНО
ВЫПУСКАЕМЫХ
МОДИФИКАЦИЙ
ЭЛЕКТРОДОВ**

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

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КПД ЗАЩИТЫ 85–90 %

www.anod-er.ru

ЗАО «ЭХЗ»

Тел./факс (4872) 26-77-76, 70-01-33

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