

ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 30 № 2
2025**

THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.30. Iss.2



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

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

АНО «ЦНИИКС»
Россия, 115419, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 11 стр. 3
Тел.: 8-985-776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
www.cartec-com.ru

КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ



ХИМСЕРВИС

— 1994 —

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

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

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



30
лет

ЛУЧШЕЕ

ИР-2М
РЕГИСТРАТОР



НАДЕЖНОЕ

АНОДЫ
МАГNETИТОВЫЕ



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

НОВОЕ

ЛАЗЕРНАЯ
ОЧИСТКА
ПОВЕРХНОСТЕЙ



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

www.химсервис.com

8 (800) 201-44-77

online_version

op@ch-s.ru

Уважаемые коллеги,

Представляем очередной номер журнала. Как всегда, тематика статей разнообразна и, на наш взгляд, интересна и полезна специалистам в области противокоррозионной защиты. Одной из основных тем, затронутых в статьях этого номера, является коррозия и защита от коррозии трубопроводов различного назначения – нефте- и газопроводов, технологических трубопроводов АЭС. Весьма интересные, как нам кажется, статьи, посвященные особенностям получения и свойствам никельсодержащих защитных покрытий, а также свойствам легированного медью свинца.



Хочется отметить «интернациональность» журнала «Практика противокоррозионной защиты». Вот и в этом номере опубликованы статьи авторов из России, Беларуси, Таджикистана и Азербайджана. Это приятно.

Главный редактор А.П. Акользин.

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 30 № 2 2025 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**

Цели и области

В журнале рассматриваются проблемы теории и практики защиты от коррозии в топливно-энергетической, химической и нефтехимической промышленности, на транспорте, в строительстве и машиностроении, вопросы энергосбережения, охраны окружающей среды, прикладной электрохимии. Тематика статей – новые средства и методы защиты от коррозии, приборы и методы контроля коррозии, коррозионно-стойкие материалы. Журнал предназначен для научных работников, специалистов в области защиты от коррозии, преподавателей, аспирантов технических и естественнонаучных вузов. Журнал издается с 1996 года, входит в утвержденный ВАК РФ перечень научных периодических изданий и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций.

После перехода в открытый доступ материалы журнала распространяются под лицензией CC BY (с июня 2026 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», 2025

Отпечатано в ООО «Типография КоПринт», РФ,
127411, г. Москва, шоссе Дмитровское, д. 157, стр. 9
Подписано в печать 01.06.2025.
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 Тофик 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

Минева 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

ПРАКТИКА ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Volume 30 Issue 2 2025

ISSN 1998-5738 (Print)

ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year

Published 1996 – present

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

Objectives and Scopes

The journal covers the problems of theory and practice of corrosion protection in the fuel and energy, chemical and petrochemical industries, transport, construction and mechanical engineering, energy saving, environmental protection, and applied electrochemistry. The main topics of the articles are new means and methods of corrosion protection, devices and methods for corrosion control, and corrosion-resistant materials. The journal is intended for researchers, specialists in the field of corrosion protection, teachers, and postgraduate students of technical and natural science universities. The journal has been published since 1996 and is included in the list of scientific periodicals and publications approved by the Higher Attestation Commission of the Russian Federation, in which the main scientific results of dissertations should be published.

After transition to open access, the journal materials are distributed under a CC BY license (since June, 2026)

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, 2025

Printed by CoPrint Printing House LLC, bld. 9, 157,
Dmitrovskoe highway, Moscow, 127411, Russian Federation
Signed to the press 01.06.2025
Circulation 1000 copies
Free price

Editorial Board

Andrey P. Akol'zin (editor-in-chief),

Dr. Sci. of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC, LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. Polyakov (deputy editor-in-chief), Cand. Sci. 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, Cand. Sci. in Technical Sciences, assistant professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Tofiq A. Aliyev, Dr. Sci. 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, Dr. Sci. of Chemistry, Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. Anufriev, Cand. Sci. in Chemistry, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

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

Ruslan K. Vagapov, Dr. Sci. 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, Dr. Sci. 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, Dr. Sci. of Chemistry, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Nadezhda Ya. Mineeva, Dr. Sci. of Geography, Professor, State University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Viktor A. Timonin, Dr. Sci. 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, Cand. Sci. in Technical Sciences, CARTEC,
LLC, Moscow, Russian Federation

Copy Editor

Ekaterina N. Narkevich

Setting and Design

Vyacheslav G. Glukhov



В номере:

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ

Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин

Об ограниченности применения предиктивного анализа для оценки опасности углекислотной коррозии стали на газовых месторождениях..... 6

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

В.С. Шендюков, С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская

Влияние природы соли никеля на коррозионную стойкость покрытий Ni-P осажденных на поверхности магниевого сплава МА2-1..... 20

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

С.И. Бойко, Н.В. Мамоненко

Локализация участков воздействия и оценка опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах АЭС..... 30

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

М.А. Шелухин, А.Р. Хохряков, М.А. Подшибнев, Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, А.А. Абрашов, Т.А. Ваграмян

Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного аминоксодержащего электролита..... 40

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, С.Ю. Киреев, А.З. Янгурзова, Ю.Н. Кирилина, М.Н. Муллоева

Коррозионная стойкость свинца, легированного медью, в растворе хлорида натрия..... 56

Н.З. Абдуллаева, Л.А. Махмудова

Физическое моделирование процесса адсорбции при коррозии в нефтетрубопроводах..... 64

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 71

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:

DEVICES AND METHODS CORROSION CONTROL

Ruslan K. Vagapov, Konstantin A. Ibatullin

On the Imitations of Using Predictive Analysis to Assess the Risk of Carbon Dioxide Corrosion of Steel in Gas Fields.....	6
---	---

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

Vladislav S. Shendyukov, Sergey S. Perevoznikov, Ludmila S. Tsybul'skaya

The Influence of the Origin of Nickel Salt on the Corrosion Resistance of Ni-P Coatings Deposited on the Surface of Magnesium Alloy MA2-1.....	20
--	----

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

Sergey I. Boyko, Natalia V. Mamonenko

Localization of Impact Sites and Assessment of the Hazards of Stray Currents in Process Pipelines NPP.....	30
--	----

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

Mikhail A. Shelukhin, Andrey R. Khokhryakov, Mikhail A. Podshibnev,
Nelya S. Grigoryan, Naum A. Asnis, Aleksey A. Abrashov, Tigran A. Vagramyan

Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy from Alkaline Amine-containing Electrolyte.....	40
--	----

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Saidmiri U. Khudoyberdizoda, Izatullo N. Ganiev, Jamshed H. Dzhayloev,
Sergey Yu. Kireev, Alfiya Z. Yangurazova, Yulia N. Kirilina, Nukra N. Mullaeva

Corrosion Resistance of Copper-Doped Lead in Sodium Chloride Solution.....	56
--	----

Nuriya Z. Abdullayeva, Leyla A. Makhmudova

Physical Modeling of the Adsorption Process During Corrosion in oil Pipelines...	64
--	----

<u>SERTIFICATION</u>	71
-----------------------------------	----

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



ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ

DEVICES AND METHODS CORROSION CONTROL

Тип статьи: научная, оригинальная

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-1>

Об ограниченности применения предиктивного анализа для оценки опасности углекислотной коррозии стали на газовых месторождениях

Р.К. Вагапов✉, К.А. Ибатуллин

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

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. Углекислотная коррозия является одной из основных проблем газовых месторождений на современном этапе их развития. Одним из методов для оценки коррозионной агрессивности эксплуатационных условий нефтегазовых месторождений является использование расчетных моделей. Предиктивные модели известны еще с 1970-х годов и разработаны преимущественно для нефтяных месторождений. Среди таких моделей для определения скоростей углекислотной коррозии самыми известными являются уравнения NORSOK и де Ваарда-Миллиамса. Опыт ООО «Газпром ВНИИГАЗ» показывает, что на настоящий момент верифицированных моделей расчета скоростей коррозии для углекислотных и других агрессивных условий не существует и они не применяются на объектах добычи, транспорта и переработки газа. Сравнение скоростей коррозии, рассчитанных по уравнениям NORSOK и де Ваарда-Миллиамса, показал их завышенные в несколько раз значения, которые существенно отличаются от реальных значений общей углекислотной коррозии на основных газовых месторождениях. Также наблюдается отличие расчетных скоростей коррозии от полученных ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по результатам имитационных испытаний. Рассмотрены основные отличия и несоответствия в динамике изменения таких расчетных скоростей углекислотной коррозии в зависимости от основных агрессивных факторов (температуры, парциального давления и др.). Подчеркнута важность выбора для получения исходных данных не одного, как в рассмотренных моделях предиктивного анализа, а нескольких методов испытаний, предложенных и практикуемых ООО «Газпром ВНИИГАЗ» при оценке степени опасности углекислотной коррозии на газовых месторождениях. Обсуждены основные ограничения существующих моделей предиктивного анализа, которые не позволяют их использовать на газовых объектах. К ним можно отнести то, что модели расчета не позволяют оценивать опасность локальной углекислотной коррозии, не учитывают минеральный состав водных сред, а также возможность образования и свойства продуктов коррозии на стали. Отмечено, что, по данным ООО «Газпром ВНИИГАЗ», существующие модели расчета скорости углекислотной коррозии дают существенно завышенные значения, предназначены для нефтяных объектов и не могут быть применены на газовых объектах. В таких условиях основным способом определения скоростей коррозии остается проведение имитационных испытаний.

Ключевые слова: модель расчета, углекислотная коррозия, коррозионно-агрессивные факторы, моделирование испытаний, скорость коррозии, общая коррозия, локальные дефекты

Для цитирования: Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. Об ограниченности применения предиктивного анализа для оценки опасности углекислотной коррозии стали на газовых месторождениях // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 6-19. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-1>

Статья получена 23.09.2024. Принята к публикации 27.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

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

On the Imitations of Using Predictive Analysis to Assess the Risk of Carbon Dioxide Corrosion of Steel in Gas Fields

Ruslan K. Vagapov✉, Konstantin A. Ibatullin

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

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Carbon dioxide corrosion is one of the main problems of gas fields at the present stage of their development. One of the methods for assessing the corrosion aggressiveness of the operating conditions of oil and gas fields is the use of calculation models. Predictive models have been known since the 1970s and were developed mainly for oil fields. Among such models for determining the rates of carbon dioxide corrosion, the most famous are the NORSOK and de Waard-Milliams equations. The experience of Gazprom VNIIGAZ LLC shows that at present, there are no verified models for calculating corrosion rates for carbon dioxide and other aggressive conditions and are not used at gas production, transportation and processing facilities. A comparison of the corrosion rates calculated using the NORSOK and de Waard-Milliams equations showed that they are several times overestimated, which differ significantly from the actual values of total carbon dioxide corrosion at the main gas fields. There is also a difference in the calculated corrosion rates from those obtained by Gazprom VNIIGAZ LLC based on the results of simulation tests. The main differences and discrepancies in the dynamics of changes in such estimated rates of carbon dioxide corrosion from the main aggressive factors (temperature, partial pressure, etc.) are considered. The importance of choosing for obtaining initial data not one, as in the considered predictive analysis models, but several testing methods proposed and practiced by Gazprom VNIIGAZ LLC when assessing the degree of danger of carbon dioxide corrosion in gas fields is emphasized. The main limitations of existing predictive analysis models that do not allow their use at gas facilities are discussed. These include the fact that the calculation models do not allow assessing the danger of local carbon dioxide corrosion, do not take into account the mineral composition of aqueous media, as well as the possibility of formation and properties of corrosion products on steel. It is noted that, according to Gazprom VNIIGAZ LLC, existing models for calculating the rate of carbon dioxide corrosion give significantly overestimated values, are intended for oil facilities and cannot be used at gas facilities. In such conditions, the main method for determining corrosion rates remains simulation tests.

Keywords: calculation model, carbon dioxide corrosion, corrosion-aggressive factors, test modeling, corrosion rate, general corrosion, local defects

For citation: Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. (2025). On the Limitations of Using Predictive Analysis to Assess the Risk of Carbon Dioxide Corrosion of Steel in Gas Fields. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 6-19. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-1>

Received September 09, 2024. Accepted for publication April 27, 2025. Published June 01, 2025.

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

Введение

Текущие условия и перспективы развития газовых месторождений в России в значительной мере связаны с объектами, в продукции которых содержится коррозионно-агрессивный диоксид углерода (CO_2) [1-3]. При эксплуатации газопроводов в таких средах на нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ) сухопутного и морского расположения возникают проблемы углекислотной коррозии (УКК) [4-6]. Нередко для предварительного определения степени коррозионной агрессивности эксплуатационных сред используется предиктивный анализ. За долгое время эксплуатации месторождений углеводородного сырья с УКК для них также были разработаны модели расчета скоростей внутренней коррозии. Такие формулы расчета представляют собой математические уравнения, которые объединяют различные коррозионно-активные параметры эксплуатации сред месторождений углеводородного сырья. Однако, следует отметить, что все они имеют

существенные ограничения по степени применимости к тем или иным условиям эксплуатации, поскольку разрабатывались для сред конкретных нефтяных месторождений и для решения узких задач. Именно поэтому известные предиктивные модели расчета прогнозных скоростей коррозии для условий добычи углеводородов (NORSOK [7], де Варда-Миллиамса [8] или др.) не могут быть применены на газовых месторождениях, поскольку они предназначены для условий нефтяных объектов (постоянного контакта стали с жидкой средой). Такие способы расчета никак не учитывают агрессивные условия добычи и промышленной транспортировки газа, когда большая часть газопровода контактирует с коррозионно-агрессивной газовой фазой. Немаловажным ограничением предиктивных моделей является то, что они способны определять только скорость общей, а не локальной коррозии. В то время как особая опасность УКК на газопроводах связана с локальным характером ее развития в условиях транспорта неочищенного и неосушенного газа [1, 9].

Как отмечают авторы [10], в последние годы происходит существенное повышение количества исследований по анализу коррозии, что подтверждается и проведенными нами обзорами работ по данной тематике [11-13]. По результатам их изучения можно выделить нерешенные вопросы в предиктивном анализе УКК. Для более точного и надежного моделирования требуется получение больших наборов высококачественных данных по коррозии, которых пока недостаточно у исследователей. Кроме того, процесс выбора коррозионных особенностей условий эксплуатации должен быть корректным и должен основываться на реальном опыте и знаниях исследователей в области особенностей внутренней коррозии. Эти и другие существующие пока пробелы в исследованиях по выявлению зависимостей скорости протекания коррозии от коррозионно-опасных факторов, которые пока не преодолены, отмечены авторами [10].

По данным [14] для предиктивного анализа и расчета скорости коррозии газопровода существенными являются состав газа, а именно, присутствие в нем коррозионно-активных газов (O_2 , H_2S , или CO_2), давление, температура (T) и другие факторы. Схожие положения по важности влияния на скорость УКК и необходимость учета основных параметров (парциальное давление CO_2 ($P(CO_2)$), pH -фактор, T , и др.) при создании расчетных моделей отмечают авторы [12, 15]. Анализу существующих моделей посвящено исследование [16], где указывается важность влияния pH -фактора на скорость коррозии. Однако следует отметить, что эти вышеперечисленные параметры давно известны, и они используются во многих моделях, в том числе NORSOK [7] и де Ваарда-Миллиамса [8].

В некоторых работах, например [17], авторы пытаются анализировать особенности коррозионных дефектов и причины их образования. В другом исследовании [13] сообщается, что использовались только эмпирические данные, полученные при коррозионном мониторинге, без проведения лабораторных имитационных испытаний. Однако заметим, что без большого объема экспериментальных данных, в том числе и полученных при лабораторном тестирова-

нии, в предиктивном коррозионном анализе не обойтись. В работе [18] среди ограничений существующих предиктивных моделей расчета скорости УКК отмечается именно недостаточность как самих исходных данных, так и их точности и валидации.

В то же время в большинстве вышеуказанных статей не сообщается о создании принципиально нового и достоверного способа расчета скорости УКК, который бы учитывал все основные коррозионно-опасные факторы. В них лишь подчеркивается необходимость дальнейшего развития таких исследований и приближения их к моделированию условий действующих трубопроводов на нефтегазовых месторождениях.

Основным способом верификации любой модели расчета, в том числе и скорости коррозии, является сопоставление значений, получаемых расчетным путем, с реальными результатами испытаний. В статье проведен сравнительный анализ таких данных для основного диапазона коррозионно-опасных факторов газовых месторождений, осложненных присутствием в добываемом газе CO_2 .

Методика проведения испытаний

Главным источником информации по коррозионной агрессивности эксплуатационных сред на нефтегазовых объектах является скорость коррозии, полученная гравиметрическим методом. Коррозионные испытания выполнялись: в статических лабораторных условиях, так называемый «пузырьковый» тест с постоянным барботированием CO_2 (метод 1); в динамических лабораторных условиях с циркуляцией в U -образной ячейке двухфазной жидкости с постоянным барботированием CO_2 (метод 2); в автоклавных статических условиях при повышенных давлении и T при заданных значениях $P(CO_2)$ (метод 3); на установке, имитирующей условия конденсации жидкости (TOL коррозия) (метод 4); на коррозионном стенде, моделирующем условия периодического смачивания стали жидкостью (метод 5) [19, 20].

В качестве среды при коррозионных испытаниях были использованы модели конденсационных и пластовых вод разного состава (табл. 1).

После всех испытаний проводилась оцен-

Таблица 1. Солевой состав моделей вод (в г/см³)

Table 1. Salt composition of water models (in g/cm³)

Модель воды / Water model	NaCl	KCl	NaHCO ₃	CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O
MB3 / MW3	0,0751	-	-	0,0345	-
MB4 / MW4	0,5736	1,271	0,2520	0,0794	0,0447
MB5 / MW5	8,65	0,31	2,35	0,27	0,16
MB6 / MW6	9,3987	1,1365	1,6249	0,2602	0,1734
MB7 / MW7	0,9518	1,049	0,3108	0,2212	-

ка одного или нескольких видов скорости коррозии: общей (равномерной) скорости коррозии ($K_{общ.}$) по потере массы образца; скорости питтинговой (локальной, неравномерной) коррозии, определяемой по глубине коррозионного поражения либо среднего ($K_{лок.ср.}$), определяемого путем усреднения всех полученных значений, либо максимального ($K_{лок.макс.}$) по наиболее глубокому дефекту. Определение локальной коррозии проводилось микроскопически. После удаления продуктов коррозии проводилось измерение расстояния между плоскостью устья и дном локального дефекта (питтинга, коррозионной язвы) методом двойной фокусировки. Далее обе вышеуказанные скорости локальной коррозии рассчитывали по глубинному показателю по формуле (1):

$$K_{лок} = \delta/t, \quad (1)$$

где δ – глубина локального дефекта, мм;
 t – время, проведения коррозионных испытаний, год.

Результаты и их обсуждение

Для оценки и сравнения были взяты две наиболее распространенные и одни из самых первых моделей расчета скорости УКК, каждая из которых имеет свои формулы NORSOK (2) и де Ваарда-Миллиамса (3):

$$K = k_i \cdot f_{CO_2} \cdot 0,62 \cdot \left(\frac{\tau}{19}\right) \cdot 0,146 + 0,0324 \cdot \log(f_{CO_2}) \cdot f(pH)_i, \quad (2)$$

$$\log K = 5,8 - \frac{1710}{(273 + T)} + 0,67 \cdot \log P_{CO_2}, \quad (3)$$

где K – скорость коррозии, мм/год;
 $P(CO_2)$ – парциальное давление CO_2 , МПа;
 τ – касательное напряжение;
 T – температура среды, °К;
 f – коэффициент для соответствующего параметра.

Видно, что обе формулы учитывают T среды и $P(CO_2)$.

По результатам анализа эксплуатационных условий основных газовых месторождений с проблемами УКК (Бованенковское НГКМ (БНГКМ), ачимовские отложения Уренгойского НГКМ (УНГКМ), Юбилейное (ЮНГКМ)) были определены основные коррозионно-опасные факторы на ($P(CO_2) = 0,03...0,2$ МПа, $T = 30...60$ °С) [21-23]. Для расчета УКК по моделям NORSOK и де Ваарда-Миллиамса был взят диапазон значений, который включает, в том числе, и эти реальные условия эксплуатации.

Анализ полученных значений (табл. 2) показывает, что скорости УКК по модели NORSOK при $pH=4,0$ получаются аномально высокими (2,8867...49,4349 мм/год) и в реальных условиях при данных эксплуатационных режимах на газовых месторождениях никогда не встречаются. Использование pH -фактора связано с предположением, что в добываемых флюидах могут содержаться низкомолекулярные органические кислоты. Их влияние, в первую очередь – уксусной кислоты, на УКК известно [24] и связано преимущественно с растворением или препятствованием в образовании продуктов коррозии в кислой среде. Таким образом,

Таблица 2. Значения $K_{\text{общ.}}$ (мм/год), рассчитанные по уравнениям NORSOK и де Ваарда-Миллиамса, при различных T , $P(\text{CO}_2)$ и pH -факторе

Table 2. Values of K_{gen} (mm/year), calculated using the NORSOK and de Waard-Milliams equations, at different T , $P(\text{CO}_2)$ and pH factor

$P(\text{CO}_2)$, МПа / $P(\text{CO}_2)$, МПа	0,02			0,05			0,10			0,2			0,50			1,00		
	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
модель NORSOK																		
$pH=6,0$	0,8213	0,7499	1,4496	1,3236	0,3196	2,2279	2,0342	0,4913	3,4239	3,1263	0,7549	6,0430	5,5176	9,2873	8,4799			
$pH=4,0$	2,8867	4,3719	5,0948	7,7161	5,1497	7,8301	11,8586	7,9143	7,9143	18,2252	12,1634	21,2387	32,1659	32,6413	49,4349			
модель де Ваарда-Миллиамса																		
-	0,4843	1,5615	0,8948	2,8852	7,6659	1,4237	4,5906	12,1971	2,2653	7,3039	19,4065	4,1855	13,4951	6,6594	21,4716			

Таблица 3. Значения $K_{\text{общ.}}$ (мм/год), полученные в лабораторных условиях на стали Ст20 при различных $P(\text{CO}_2)$ и T (индексами указано соответствие отдельных $K_{\text{общ.}}$ конкретным значениям $P(\text{CO}_2)$ и T)

Table 3. Values of K_{gen} (mm/year) obtained in laboratory conditions on St20 steel at different $P(\text{CO}_2)$ and T (indices indicate the correspondence of individual K_{gen} to specific values of $P(\text{CO}_2)$ and T)

Условия испытаний / Test conditions	метод 1 / method 1			метод 2 / method 2			метод 3 / method 3		
$P(\text{CO}_2)$, МПа / $P(\text{CO}_2)$, МПа	0,10			0,10			0,11		
T , °C / T , °C	20...40 ¹	60 ² ...75	20...40 ³	60 ⁴ ...75	20...40	60...75	0,36/0,26 ⁵	0,18/0,28 ⁶	40...60
MB3 / MW3	1,141...1,793	1,990...1,928	0,708...1,485	1,300...0,787	0,189...0,200	0,258...0,455	-	-	-
MB4 / MW4	0,907...1,664	1,929...1,613	0,993...1,072	0,772...0,530	0,192...0,224	0,264...0,399	-	-	-
MB5 / MW5	1,111...1,509	1,885...1,934	0,138...0,368	0,331...0,677	0,176...0,250	0,123...0,152 ⁵	-	-	-
MB6 / MW6	0,889...1,418	1,737...1,705	0,152...0,375	0,366...0,360	0,136...0,181	0,082...0,114 ⁵	-	-	-
MB7 / MW7	1,836 ¹	2,318 ²	0,771 ³	1,131 ⁴	-	-	-	0,167...0,218 0,256...0,243 ⁶	-

происходит контакт незащищенной слоем сидерита поверхности стали с агрессивной CH_3COOH . Однако в добываемой продукции на основных газовых месторождениях с проблемами УКК (БНГКМ, УНГКМ (ачимовские отложения), ЮНГКМ) такие кислоты отсутствуют. Значение pH -фактора у сопутствующих газу и газовому конденсату водных сред находится в области нейтральных значений. В связи с этим использованные модели NORSOK и де Ваарда-Миллиамса показывают завышенные результаты по скорости УКК, т.к. в их расчетные программы исходно заложены кислые среды (pH -фактор = 3,5...4,0).

При нейтральном pH -факторе некоторые показатели $K_{\text{общ.}}$ по модели NORSOK (табл. 2) более близки к значениям, получаемым на отечественных НГКМ и которые, в основном, находятся в диапазоне от 0,3 до 1 мм/год (с отдельными значениями до 2 мм/год в наиболее агрессивных условиях) [2, 21-23]. При $pH=6,0$ и $P(\text{CO}_2)$ от 0,05 до 0,10 МПа во всем исследованном диапазоне T моделью NORSOK получаются значения $K_{\text{общ.}}$ не выше 2,2272 мм/год. В то же время, наиболее близкие к вышеприведенным эксплуатационным значениям данные по модели де Ваарда-Миллиамса ($K_{\text{общ.}}$ находится в диапазоне 0,8948...2,2653 мм/год) наблюдаются только при $T = 30^\circ\text{C}$. Однако при наиболее типичных для газовых месторождений коррозионных параметрах ($T = 30...60^\circ\text{C}$ и при $P(\text{CO}_2)$ от 0,20 до 1,00 МПа) при расчете по модели NORSOK фиксируются слишком высокие $K_{\text{общ.}}$ (3,1263...8,4799 мм/год), сильно отличающиеся от реальных показателей.

Анализ полученных расчетным путем скоростей коррозии (табл. 2) позволил выявить ряд странностей в них. Следует отметить отсутствие отличий в $K_{\text{общ.}}$ по модели NORSOK при росте T от 30 до 60 $^\circ\text{C}$. Такое двухкратное повышение T должно оказывать существенное влияние на ускорение процессов УКК, которого данная модель расчета не показывает. Столь же малообъяснимым выглядит и снижение в 4 раза $K_{\text{общ.}}$ при переходе T среды от 60 до 90 $^\circ\text{C}$. Действительно, повышение при T до 90 $^\circ\text{C}$ будет приводить к образованию слоя пленки сидерита, обладающего определен-

ными защитными свойствами.

Но такое существенное, четырехкратное, понижение $K_{\text{общ.}}$ выглядит странным. Заметим также, что при повышенных $P(\text{CO}_2) = 0,50...0,1$ МПа значения $K_{\text{общ.}}$ получаются слишком завышенными (2,5176...9,2873 мм/год). Большинство значений $K_{\text{общ.}}$ по модели де Ваарда-Миллиамса растут в прямой зависимости от увеличения T и $P(\text{CO}_2)$, достигая аномально высокой величины 21,4716 мм/год (табл. 2). При этом одиннадцать из пятнадцати рассчитанных значений $K_{\text{общ.}}$ выше 2 мм/год, которые достигаются уже при $P(\text{CO}_2) = 0,05$ МПа. По модели де Ваарда-Миллиамса $K_{\text{общ.}}$ достигают очень высоких значений (2,88...19,45 мм/год) при $T = 60...90^\circ\text{C}$ и в диапазоне $P(\text{CO}_2)$ от 0,05 до 0,20 МПа.

Для обеих моделей выглядят странными повышенные значения $K_{\text{общ.}}$ (0,4843...4,3719 мм/год) уже при незначительном $P(\text{CO}_2) = 0,02$ МПа (табл. 2). Данное $P(\text{CO}_2)$ может быть получено, если содержание CO_2 составляет всего лишь 0,2 или 0,1 %_{мольн.} при общем давлении 10 или 20 МПа соответственно. Такие концентрации CO_2 в газе крайне низкие и не могут вызвать УКК. Например, на БНГКМ и УНГКМ (ачимовские отложения), где наблюдаются проявления УКК, содержание CO_2 высокое (от 0,5 до 1,8 %_{мольн.}).

Как отмечалось нами ранее [20], важным является рациональный выбор методов проведения коррозионных испытаний для получения корректных $K_{\text{общ.}}$ или $K_{\text{лок.}}$, которые используются при оценке опасности УКК. Этот же принцип относится и к зависимостям для ее предиктивного анализа. К сожалению, ранее большинство коррозионных исследований, в том числе и при определении уравнений расчета скорости УУК, преимущественно проводились для нефтепромысловых объектов, что не позволяет их в полной мере относить к условиям газовых месторождений. При этом эксплуатационные условия нефтяных и газовых объектов отличаются друг от друга агрегатным состоянием основных добываемых флюидов (нефть и газ/газовый конденсат), что приводит к различиям и в коррозионных проявлениях на них.

В основе моделей де Ваарда-Миллиам-

са и NORSOK лежат данные испытаний на коррозионной циркуляционной установке (corrosion flow loop), которая имитирует условия нефтяных объектов, когда трубопровод полностью заполнен транспортируемой жидкостью. Однако эти результаты не могут быть полностью перенесены на газопроводы и промышленное оборудование газовых месторождений, т.к. только частично имитируют их агрессивные, коррозионные условия эксплуатации. К тому же, как было установлено в [25], скорость потока газа в трубопроводных системах газового месторождения в среднем находится в диапазоне 5,13...7,75 м/с. В то же время скорость движения жидкости (занимающей незначительный объем внутреннего пространства газопровода и находящейся в нижней части трубы) – на порядок меньше и составляет 0,04...0,17 м/с (до 0,39...0,49 м/с). Это может быть одной из причин того, что результаты моделей расчета, основанных на испытаниях в циркуляционной системе, в том числе и моделей де Ваарда-Миллиамса и NORSOK (табл. 2), получаются завышенными для газопроводных систем. Это связано с тем, что скорость движения жидкой среды по ним невысокая и не оказывает такого же существенного влияния на УКК, как в трубопроводах на нефтяных месторождениях, полностью заполненных жидкостью.

Проведенные за последние годы изыскания [1, 5, 19, 20] позволили выявить и провести комплексные исследования для условий внутренней коррозии, возникающих на газовых месторождениях. Среди основных и наиболее опасных видов внутренней коррозии, характерных именно на газопроводах, можно выделить коррозионные разрушения, преимущественно локального характера, в верхней части трубы при конденсации влаги (TOL-коррозия, метод 4) [19]. Затем эта конденсационная влага, по отдельности или совместно с пластовыми водами, будет стекать, скапливаться и двигаться уже по нижней образующей трубы (BOL-коррозия). Эта BOL-коррозия может протекать при постоянном контакте водной среды со стальной поверхностью трубы как в динамическом, так и в статическом режимах. Однако из-за малого объема жидкости в газопроводе, наблюдается явление переменного смачива-

ния (метод 5) стенки трубы, которое можно также отнести к основным коррозионным условиям, возникающим только на газовых месторождениях и приводящим к локальным дефектам в присутствии CO_2 [20].

Применение и использование для оценки коррозионной опасности, в том числе и для предиктивного анализа, только коррозионной циркуляционной установки допустимо для нефтяных объектов, но не отражает реальные агрессивные условия УКК на газопроводе. К тому же испытания на циркуляционной установке из-за высокой скорости потока жидкости внутри них приводят только к повышенным $K_{общ.}$ и не вызывают появления локальных дефектов, характерных и фиксируемых на отечественных газопроводах с проблемами УКК [21-23]. Проведенные нами испытания при циркуляции жидкости на коррозионном стенде [20] это подтверждают: значения $K_{общ.}$ достигали 1,00...1,50 мм/год, наблюдалось равномерное утонение стальных образцов, без образования локальных дефектов.

Анализ результатов лабораторных испытаний (табл. 3), которые моделируют условия постоянного контакта статического или динамического характера (BOL-коррозия), позволили установить ряд важных аспектов по влиянию основных коррозионных факторов на УКК. Во-первых, эти данные имитационных испытаний по методам 1, 2 и 3 хорошо совпадают с вышеуказанными данными замера скоростей УКК в эксплуатационных условиях газовых месторождений (от 0,3 мм/год и выше, вплоть до 2 мм/год) и укладываются в этот диапазон значений. Во-вторых, отсутствует четкая динамика однозначного достижения $K_{общ.}$ пика при определенной T , например, при 60 °С, которую нередко считают максимально активной при УКК, с последующим снижением $K_{общ.}$ при росте T . В-третьих, необязательно, что более низко минерализованные воды конденсационного типа (MB3, MB4 и MB7) будут менее агрессивными по сравнению с пластовыми водами (MB5 и MB6). Низкая общая минерализация будет приводить к недостаточности катионов железа в водной среде, что будет усложнять как образование карбоната железа, так и формирования сплошной пленки продуктов коррозии. Это может, в свою оче-

Таблица 4. Экспериментальные результаты измерения скорости коррозии на стали 09Г2С при различных условиях испытаний на коррозионном стенде в CO_2 среде
Table 4. Experimental results of measuring the corrosion rate on 09Mn2Si under various test conditions on an installation for corrosion test in CO_2 environment

Модель воды / Water model	$P(CO_2)$, МПа / $P(CO_2)$, МПа	T , °C	Скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year		
			$K_{общ.} / K_{ген.}$	$K_{лок.сп.} / K_{лок.мед.}$	$K_{лок.макс.} / K_{лок.макс.}$
Продолжительность 119 час / Duration 119 hours					
MB3 / MW3	0,11	60	0,044	1,039	1,262
	0,36	60	0,046	1,560	1,690
MB5 / MW5	0,11	60	0,044	0,511	0,767
	0,26	60	0,037	0,584	1,039
MB4 / MW4	0,11	60	0,132	0,854	1,039
	0,36	60	0,207	0,594	0,594
MB6 / MW6	0,11	60	0,028	0,621	0,986
	0,26	60	0,068	0,986	1,533
Продолжительность 331 час / Duration 331 hours					
MB3 / MW3	0,11	40	0,042	0,173	0,265
	0,36	40	0,137	0,384	0,609
MB5 / MW5	0,11	40	0,109	0,427	0,561
	0,26	40	0,214	0,595	0,741
MB4 / MW4	0,11	40	0,118	0,465	0,717
	0,36	40	0,121	0,410	0,582
MB6 / MW6	0,11	40	0,072	0,227	0,320
	0,26	40	0,140	0,387	0,688
MB 7 / MW7	0,18	60	0,249	0,374	0,816
	0,28	60	0,160	0,272	0,354
Продолжительность 720 час / Duration 720 hours					
MB5 / MW5	0,26	60	0,538	1,421	2,034
MB6 / MW6		60	0,460	1,991	3,982
MB 7 / MW7	0,18	60	0,394	0,449	0,637
	0,28	60	0,553	0,968	1,336

редь, стать причиной развития локальных дефектов в местах отсутствия или отслоения пленки продуктов коррозии (карбоната железа или сидерита).

По результатам испытаний по методу 1 можно отметить, что при переходе от 20 до 40 °C наблюдается повышение $K_{общ.}$ в 1,5...1,8 раза. При росте T до 60 °C увеличение скорости УКК не превышает 10...20%. Дальнейшее повышение T от 60 до 75 °C не приводит к существенному изменению значений $K_{общ.}$ и носит разнонаправленный характер.

Они либо остаются неизменными, либо незначительно уменьшаются или повышаются (табл. 3). При испытаниях по методу 2 при изменении T от 20 до 40 °C происходит более существенный (в 2,0 ... 2,5 раза) рост $K_{общ.}$. По-видимому, это связано с динамическим характером испытаний, что интенсифицирует протекание УКК. При этом повышение T до 60 °C либо не влияет на $K_{общ.}$, либо даже ее снижает (табл. 3). После автоклавных испытаний по методу 3 при переходе от диапазона T 20...40 °C к 60...75 °C

преимущественно наблюдается увеличение $K_{\text{общ.}}$. Причем рост $K_{\text{общ.}}$ не останавливается при 60 °С и продолжается и при росте T до 75 °С (табл. 3).

По результатам испытаний по методу 5 при переменном смачивании стальных образцов можно отметить (табл. 4), что с ростом их продолжительности значение $K_{\text{общ.}}$ возрастает. Если через 5 дней испытаний только 25% значений $K_{\text{общ.}}$ были выше 0,1 мм/год, являющегося пограничным для отнесения сред к коррозионно-опасным, то уже через 14 дней ситуация меняется - только 20% значений $K_{\text{общ.}}$ остаются ниже 0,1 мм/год. А через 30 дней во всех испытанных случаях показатель $K_{\text{общ.}}$ превышает 0,1 мм/год. В то же время на поверхности стальных образцов происходит интенсивное формирование локальных дефектов. Через 5 дней опыта показатели $K_{\text{лок. макс.}}$ при температуре 60 °С достаточно высоки (0,511...1,690 мм/год), возрастая через 30 дней еще в 2,0...2,5 раза. В начальный период (до формирования слоя отложений на стали) УКК, как общего, так и локального характера, может развиваться наиболее интенсивно, особенно при повышенных T .

Как видно (табл. 4), при снижении T испытаний до 40 °С происходит некоторое уменьшение и стабилизация $K_{\text{лок. ср.}}$ и $K_{\text{лок. макс.}}$ (0,173...0,816 мм/год). Это может быть связано как с понижением T , так и с диффузионными ограничениями из-за образования в локальных дефектах продуктов коррозии, усложняющих беспрепятственный доступ агрессивной среды к месту развития питтинга в глубь. Преимуществом данного вида испытаний при переменном смачивании (метод 5) является то, что в нем вращение испытательных ячеек вокруг своей оси одновременно может способствовать как подводу коррозионно-активных компонентов к стальной поверхности, так и отводу от нее основного продукта УКК, сидерита (FeCO_3), если он не обладает достаточной степенью адгезии к стали [20]. Оба данных процесса могут вызывать усиление гетерогенности внутренней поверхности трубы с интенсификацией процесса локальной УКК.

На результаты проведения коррозионных испытаний влияют не только условия их проведения, но свойства испытываемой ста-

ли, что также следует учитывать. Известно [26, 27], что структурные характеристики самих трубных сталей могут сказываться и способствовать локализации УКК трубопроводов. Среди таких микроструктурных особенностей углеродистых и низколегированных трубных сталей можно отметить гетерогенность, связанную с неравномерным распределением компонентов в феррито-перлитной микроструктуре, наличие в них коррозионно-активных неметаллических включений и полосчатость стали. К сожалению, существующие модели расчета данного параметра, а именно особенности микроструктуры конкретной стали, не рассматривают и никак не учитывают. Как видно из табл. 5, для разных видов стали наблюдаются разные $K_{\text{общ.}}$ и $K_{\text{лок. ср.}}$. При проведении данных испытаний по методам 4 и 5 были использованы образцы из углеродистых и низколегированных сталей, изготовленные из труб с газовых месторождений: 13ХФА, 09Г2С (три разных вида) и сталь из насосно-компрессорной трубы (НКТ). В ТОЛ-условиях (метод 4) значения $K_{\text{общ.}}$ при УКК низкие (0,007...0,014 мм/год) и не превышают 0,1 мм/год. В то же время скорость развития локальных дефектов при конденсации влаги на стали высокая ($K_{\text{лок. ср.}} = 0,366...0,714$ мм/год), что согласуется с ранее полученными нами зависимостями для других сталей в ТОЛ-среде [19]. При создании на стенде CO_2 -условий ($P(\text{CO}_2) = 0,26$ МПа) переменного смачивания (метод 5) для сталей 09Г2С и НКТ общекоррозионные потери низкие ($K_{\text{общ.}} = 0,047...0,065$ мм/год), а значения $K_{\text{лок.}}$ находятся в диапазоне от 0,380 до 0,582 мм/год. Наибольшую нестойкость к УКК на коррозионном стенде проявляет сталь 13ХФА, у которой высокие не только локальные ($K_{\text{лок. ср.}} = 0,651$ мм/год), но и общие коррозионные проявления ($K_{\text{общ.}} = 0,226$ мм/год). Полученные методами 4 и 5 скорости локальной коррозии совпадают со значениями, наблюдаемыми на отечественных НГКМ с проблемами УКК, которые достигали в среднем 1...2 мм/год (в некоторых случаях – до 2,5...3,0 мм/год в наиболее агрессивных условиях) [2, 21, 22].

Следует особо отметить, что преимуществом вышерассмотренных, проводимых ООО «Газпром ВНИИГАЗ», имитационных

Таблица 5. Результаты испытаний в условиях TOL-коррозии (метод 4) и переменного смачивания (метод 5)

Table 5. Results of tests under TOL corrosion (method 4) and variable wetting (method 5) conditions

Марка стали / Steel grade	TOL коррозия, среда MB5, $P(\text{CO}_2) = 0,1 \text{ МПа}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ / TOL corrosion, medium MW5, $P(\text{CO}_2) = 0,1 \text{ МПа}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$		Переменное смачивание, среда MB6, $P(\text{CO}_2) = 0,26 \text{ МПа}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ / Variable wetting, medium MW6, $P(\text{CO}_2) = 0,26 \text{ МПа}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$K_{\text{общ.}}$, мм/год / $K_{\text{ген.}}$, mm/year	$K_{\text{лок.ср.}}$, мм/год / $K_{\text{loc.med.}}$, mm/year	$K_{\text{общ.}}$, мм/год / $K_{\text{ген.}}$, mm/year	$K_{\text{лок.ср.}}$, мм/год / $K_{\text{loc.med.}}$, mm/year
13ХФА / 13KhFA	0,014	0,714	0,253	0,651
09Г2С (№1) / 09Mn2Si (№1)	0,011	0,366	0,052	0,380
09Г2С (№2) / 09Mn2Si (№2)	0,007	0,458	0,067	0,418
09Г2С (№3) / 09Mn2Si (№3)	0,012	0,512	0,067	0,582
НКТ / NKT	0,014	0,622	0,074	0,475

испытаний в условиях УКК является то, что в них используются разные составы конденсационных или пластовых вод. В то время как в моделях предиктивного анализа (де Ваарда-Миллиамса, Norsok и др.) такой важный коррозионный параметр, как состав водной среды (общая минерализация, анионно-катионный состав), никак не учитывается.

Заметим, что образующиеся продукты УКК играют важную роль в процессе разрушения сталей, о чем уже неоднократно отмечалось выше. Однако они имеют отличающийся состав в разных коррозионно-агрессивных условиях, что сказывается на их способности обеспечивать определенную защиту от УКК [28]. Ранее было показано [29], при протекании УКК могут образовываться осадки сидерита нестехиометрического состава $(\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_z\text{Fe})\text{CO}_3$, что было подтверждено как для имитационных испытаний, так и для эксплуатационных условий газовых месторождений. Это связано с тем, что в кристаллической структуре сидерита может случаться изоморфизм (изменение химического состава фазы при

сохранении ее кристаллической структуры), при котором часть ионов железа в стехиометрическом FeCO_3 может быть частично замещена другими ионами (марганца, кальция и/или магния). Образующиеся в результате изоморфизма соединения типа $(\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_z\text{Fe})\text{CO}_3$ будут плохо окристаллизованы из-за наличия дефектов в кристаллической структуре, нередко с небольшим (по сравнению со стехиометрическим FeCO_3) размером частиц. Такое влияние на скорость УКК, в том числе и локальной, особенностей образования продуктов коррозии в виде карбонатов железа не способны оценить и не учитывают существующие модели предиктивного анализа скорости УКК.

Выводы

1. Сравнительный анализ показал, что скорости углекислотной коррозии, получаемые расчетным путем по уравнениям NORSOK и де Ваарда-Миллиамса, преимущественно показывают аномально высокие значения, существенно превышающие реальные значения как на газовых месторождениях, так и в имитационных

испытаниях. Чрезмерно высокие скорости коррозии известных предиктивных моделей связаны с тем, что они были разработаны для условий эксплуатации нефтепроводов с повышенными скоростями потока среды и заполнением всего объема трубопроводов, и для этого использовался только один метод испытаний на циркуляционной установке (corrosion flow loop). Эти модели расчета скорости УКК не могут быть перенесены на газопроводы, условия эксплуатации которых существенно отличаются и требуют применения других методов испытаний.

2. В зависимости от использованных методов испытаний, которые учитывают разные агрессивные факторы, получаются различные тенденции в развитии скорости УКК. В связи с этим, следует использовать и учитывать несколько имитирующих разные аспекты реальных условий эксплуатации методов испытаний, а не только один (при циркуляции жидкости, corrosion flow loop), как это практикуется при определении зависимостей скорости коррозии от ряда факторов в большинстве моделей предиктивного анализа. Результаты использованных ООО «Газпром ВНИИГАЗ» пяти методов имитации сред и факторов газовых месторождений с проблемами УКК совпадают со значениями общей и локальной коррозии, зафиксированными на них в процессе эксплуатации.

3. К основным недостаткам моделей расчета (NORSOK, де Ваарда-Миллиамса и др.) можно отнести отсутствие учета ряда важных параметров протекания УКК на газопроводах: локальной коррозии, особых и важных для внутренней коррозии условий эксплуатации (переменного смачивания и конденсации влаги на стенках трубы), минерального (анионно-катионного) состава реальных конденсационных и пластовых вод, состава и свойств продуктов коррозии. При этом все эти факторы учитываются и моделируются в комплексе испытаний, применяемом ООО «Газпром ВНИИГАЗ» для оценки опасности УКК.

4. На газовых месторождениях существующие предиктивные модели не могут быть применены и не используются для определения агрессивности эксплуатационных условий. В связи с этим, проведение

имитационных испытаний остается основным способом по определению скорости УКК на газовых объектах.

Литература

1. Кантюков Р.Р., Запечалов Д.Н., Вагапов Р.К. Исследование коррозионной активности сред и стойкости используемых материалов в условиях присутствия агрессивного диоксида углерода // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64, № 11. – С. 793-801. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-11-793-801>
2. Байдин И.И., Харитонов А.Н., Величкин А.В. и др. Влияние углекислоты в природном газе газоконденсатной залежи нижнемеловых отложений Юбилейного нефтегазоконденсатного месторождения на эксплуатацию УКПГ-НТС // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 2 (74). – С. 23-35.
3. Петренко В.Е., Нуриев М.Ф., Шевелев М.Б. и др. Опыт разработки месторождения на шельфе Российской Федерации, оборудованного подводно-добычным комплексом // Газовая промышленность. – 2018. – №11 (777). – С. 8-13.
4. Корякин А.Ю., Кобычев В.Ф., Колинченко И.В. и др. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования // Газовая промышленность. – 2017. – № 12 (761). – С. 84-89.
5. Запечалов Д.Н., Вагапов Р.К., Мельситдинова Р.А. Оценка коррозионных условий и решений по защите морских объектов от внутренней коррозии // Вести газовой науки. – 2018. – № 4 (36). – С. 79-86.
6. Li J., Wang D., Xie F. Failure analysis of CO₂ corrosion of natural gas pipeline under flowing conditions // Engineering Failure Analysis. – 2022. – Vol. 137. – Article 106265. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106265>
7. NORSOK M-506. CO₂ corrosion rate calculation model.
8. De Waard C., Lotz U., Milliams D.E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines // Corrosion. – 1991. – Vol. 47, № 12. – P. 976-985. <https://doi.org/10.5006/1.3585212>
9. Mansoori H., Mirzaee R., Esmaeilzadeh F. et. al. Pitting corrosion failure analysis of a wet gas pipeline // Engineering Failure Anal-

ysis. – 2017. – Vol. 82. – P. 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.08.012>

10. Coelho L.B., Zhang D., Van Ingelgem Y. et al. Reviewing machine learning of corrosion prediction in a data-oriented perspective // *npj Mater Degrad.* – 2022. – Vol. 6. – Article 8. <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00218-4>

11. Ma Sh., Du Y., Wang Sh. et. al. Application of machine learning in material corrosion research // *Corrosion Reviews.* – 2023. – Vol. 41, № 4. – P. 417-426. <https://doi.org/10.1515/correv-2022-0089>

12. Chamkalani A., Nareh'ei M.A., Chamkalani R. et. al. Soft computing method for prediction of CO₂ corrosion in flow lines based on neural network approach // *Chemical Engineering Communications.* – 2013. – Vol. 200, № 6. – P. 731-747. <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.717311>

13. Hosseini S.M.K. Robust prediction of CO₂ corrosion rate in extraction and production hydrocarbon industry // *Anti-Corrosion Methods and Materials.* – 2017. – Vol. 64, № 1. – P. 36-42. <https://doi.org/10.1108/ACMM-08-2015-1564>

14. Fang J., Cheng X., Gai H. et. al. Development of machine learning algorithms for predicting internal corrosion of crude oil and natural gas pipelines // *Computers & Chemical Engineering.* – 2023. – Vol. 177. – Article 108358. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108358>

15. Hatami S., Ghaderi-Ardakani A., Niknejad-Khomami M. et. al. On the prediction of CO₂ corrosion in petroleum industry // *The Journal of Supercritical Fluids.* – 2016. – Vol. 117. – P. 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.047>

16. Cruz J.P.B., Veruz E.G., Aoki I.V. et. al. Uniform corrosion assessment in oil and gas pipelines using corrosion prediction models – Part 1: models performance and limitations for operational field cases // *Process Safety and Environmental Protection.* – 2022. – Vol. 167. – P. 500-515. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.09.034>

17. Xu L., Wang Y., Mo L. et. al. The research progress and prospect of data mining methods on corrosion prediction of oil and gas pipelines // *Engineering Failure Analysis.* – 2023. – Vol. 144. – Article 106951. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106951>

18. Soomro A.A., Mokhtar A.A., Hussin

H.B. et. al. Analysis of machine learning models and data sources to forecast burst pressure of petroleum corroded pipelines: A comprehensive review // *Engineering Failure Analysis.* – 2024. – Vol. 155. – Article 107747. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107747>

19. Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н., Ибатуллин К.А. Оценка коррозионной стойкости материалов в условиях конденсации влаги и наличия диоксида углерода // *Вопросы материаловедения.* – 2020. – Т. 101, № 1. – С. 163-175. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-101-1-163-175>

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

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

22. Байдин И.И. Опыт борьбы с углекислотной коррозией на Юбилейном НГКМ // *Наука и техника в газовой промышленности.* – 2020. – № 3 (83). – С. 3-8.

23. Артеменков В.Ю., Корякин А.Ю., Дикамов Д.В. и др. Организация коррозионного мониторинга на объектах второго участка Ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // *Газовая промышленность.* – 2017. – Т. 754. – С. 74-78.

24. Li Y. Z., Xu N., Guo X. P., Zhang G.A. The role of acetic acid or H⁺ in initiating crevice corrosion of N80 carbon steel in CO₂-saturated NaCl solution // *Corrosion Science.* – 2017. – Vol. 128. – P. 9-22. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.028>

25. Вагапов Р.К., Томский И.С. Зависимость скорости коррозионных процессов от скорости потока среды с содержанием диоксида углерода // *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* – 2021. – № 6. – С. 37-40.

26. Васечкина И.А., Гладченкова Ю.С., Амежнов А.В. Влияние химического состава и структурных характеристик трубных сталей на их коррозионную стойкость в условиях эксплуатации нефтепромысловых тру-

бопроводов Западной Сибири // Металлург. – 2023. – № 5. – С. 20-27. https://doi.org/10.5235/1/00260827_2023_05_20

27. Ochoa N., Vega C., Pebere N. et. al. CO₂ corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 156. – P. 198-205. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.047>

28. Wang C., Xu X., Liu C. et. al. Improvement on the CO₂ corrosion prediction via considering the corrosion product performance // Corrosion Science. – 2023. – Vol. 217. – Article 111127. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111127>

29. Вагапов Р.К., Михалкина О.Г. Исследование продуктов углекислотной коррозии методом рентгеновской дифракции // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88, № 9. – С. 35-41. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-9-35-41>

References

1. Kantyukov, R.R., Zapevalov, D.N., Vagapov, R.K. (2021). Media corrosiveness and materials resistance at presence of aggressive carbon dioxide. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 64(11), 793-801. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-11-793-801> (in Russ.)

2. Baydin, I.I., Kharitonov, A.N., Velichkin, A.V. et. al. (2018). The effect of carbon dioxide contained in the natural gas of the lower cretaceous gas condensate deposit of the Yubileynoye oil and gas condensate field on the comprehensive gas treatment unit low temperature separation. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 74(2), 23-35. (in Russ.)

3. Petrenko, V.E., Nuriev, M.F., Shevelev, M.B. et. al. (2018). Experience of development and reservoir engineering at off-shore field equipped with subsea production units in the Russian Federation. *Gas Industry of Russia*, 777(11), 8-13. (in Russ.)

4. Koryakin, A.Yu., Kobychiev, V.F., Kolichenko, I.V. et. al. (2017). Conditions of the carbon dioxide corrosion on the production facilities of achimovskie deposits, methods of monitoring and forecasting. *Gas Industry of Russia*, 761(12), 84-89. (in Russ.)

5. Zapevalov, D.N., Vagapov, R.K., Melsitdinova, R.A. (2018). Assessing corrosion environment and internal corrosion remedies for

offshore objects. *Vesti Gazovoy Nauki*, 4 (36), 79-86. (in Russ.)

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

7. NORSOK M-506. CO₂ corrosion rate calculation model.

8. De Waard, C., Lotz, U., Milliams, D.E. (1991). Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines. *Corrosion*, 47(12), 976-985. <https://doi.org/10.5006/1.3585212>

9. Mansoori, H., Mirzaee, R., Esmailzadeh, F. et al. (2017). Pitting corrosion failure analysis of a wet gas pipeline. *Engineering Failure Analysis*, 82, 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.08.012>

10. Coelho, L.B., Zhang, D., Van Ingelgem, Y. et al. (2022). Reviewing machine learning of corrosion prediction in a data-oriented perspective. *npj Mater Degrad*, 6. Article 8. <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00218-4>

11. Ma, Sh., Du, Y., Wang, Sh., Su, Y. (2023). Application of machine learning in material corrosion research. *Corrosion Reviews*, 41(4), 417-426. <https://doi.org/10.1515/corr-rev-2022-0089>

12. Chamkalani, A., Nareh'ei, M.A., Chamkalani, R. et al. (2013). Soft computing method for prediction of CO₂ corrosion in flow lines based on neural network approach. *Chemical Engineering Communications*, 200(6), 731-747. <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.717311>

13. Hosseini, S.M.K. (2017). Robust prediction of CO₂ corrosion rate in extraction and production hydrocarbon industry. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64(1), 36-42. <https://doi.org/10.1108/ACMM-08-2015-1564>

14. Fang, J., Cheng, X., Gai, H. et. al. (2023). Development of machine learning algorithms for predicting internal corrosion of crude oil and natural gas pipelines. *Computers & Chemical Engineering*, 177. Article 108358. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108358>

15. Hatami, S., Ghaderi-Ardakani, A., Niknejad-Khomami, M. et. al. (2016). On the prediction of CO₂ corrosion in petroleum industry. *The Journal of Supercritical Fluids*, 117, 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.047>

16. Cruz, J.P.B., Veruz, E.G., Aoki, I.V. et.

al. (2022). Uniform corrosion assessment in oil and gas pipelines using corrosion prediction models – Part 1: models performance and limitations for operational field cases. *Process Safety and Environmental Protection*, 167, 500-515. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.09.034>

17. Xu, L., Wang, Y., Mo, L. et. al. (2023). The research progress and prospect of data mining methods on corrosion prediction of oil and gas pipelines. *Engineering Failure Analysis*, 144. Article 106951. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106951>

18. Soomro, A.A., Mokhtar, A.A., Hussin, H.B. et. al. (2024). Analysis of machine learning models and data sources to forecast burst pressure of petroleum corroded pipelines: A comprehensive review. *Engineering Failure Analysis*, 155. Article 107747. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107747>

19. Vagapov, R., Zapevalov, D., Ibatullin, K. (2021). The Evaluation of the Corrosion Resistance of Materials under the Conditions of Moisture Condensation in the Presence of Carbon Dioxide. *Inorganic Materials: Applied Research*, 12(6), 1606-1614. <https://doi.org/10.1134/S2075113321060289> (in Russ.)

20. Zapevalov, D.N., Vagapov, R.K., Ibatullin, K.A. (2024). Promising Directions for Research into Internal Corrosion of Gas Pipelines in Carbon Dioxide Environments. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(2), 6-20. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.112.2-1> (in Russ.)

21. Slugin, P.P., Polyansky, A.V. (2018). The best technique for controlling the carbon dioxide corrosion of pipelines at the Bovanenkovskoye oil and gas condensate field. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 74(2), 104-109. (in Russ.)

22. Baydin, I.I. (2020). Practice of Combating Carbon Dioxide Corrosion at the Yubiley-noye Oil and Gas Condensate Field. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 83(3),

3-8. (in Russ.)

23. Artemenkov, V.Yu., Koryakin A.Yu., Dikamov D.V. et. al. (2017). Organization of corrosion monitoring at the facilities of the second section of the Achimov deposits of the Urengoy oil and gas condensate field. *Gas Industry of Russia*, 754, 74-78. (in Russ.)

24. Li Y.Z., Xu N., Guo X.P., Zhang G.A. (2017). The role of acetic acid or H⁺ in initiating crevice corrosion of N80 carbon steel in CO₂-saturated NaCl solution. *Corrosion Science*, 128, 9-22. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.028>

25. Vagapov, R.K., Tomskiy, I.S. (2021). Dependence of Corrosion Process Rate on Carbon Dioxide Medium Containing Flow Rate. *Chemical and Petroleum Engineering*, 57, 507-512. <https://doi.org/10.1007/s10556-021-00966-1> (in Russ.)

26. Vasechkina, I.A., Gladchenkova, Y.S., Amezhnov, A.V. (2023). Effect of Pipe Steel Chemical Composition and Structural Characteristics on Corrosion Resistance under Western Siberia Oilfield Pipeline Operating Conditions. *Metallurgist*, 67, 579-589. <https://doi.org/10.1007/s11015-023-01546-9> (in Russ.)

27. Ochoa, N., Vega, C., Pebere, N., et. al. (2015). CO₂ corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. *Materials Chemistry and Physics*, 156, 198-205. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.047>

28. Wang, C., Xu, X., Liu, C. et. al. (2023). Improvement on the CO₂ corrosion prediction via considering the corrosion product performance. *Corrosion Science*, 217. Article 111127. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111127>

29. Vagapov, R.K., Mikhalkina, O.G. (2022). Study of carbon dioxide corrosion products by the X-ray diffraction method. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 88(9), 35-41. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-9-35-41> (in Russ.)

Информация об авторах

Руслан Кизитович Вагапов, д.т.н., к.х.н., член-корр. РАЕН, начальник лаборатории, ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация

Константин Анатольевич Ибатуллин, к.х.н., в.н.с., ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Российская Федерация

Information about authors

Ruslan K. Vagapov, DcS in Technic, Cand. Sci. in Chemistry, Associate Member of the Russian Academy of Natural Sciences, Head of Laboratory, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

Konstantin A. Ibatullin, Cand. Sci. in Chemistry, Leading Researcher, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
CORROSION PROTECTION**

Article type: original

Тип статьи: научная, оригинальная

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-2>

**Влияние природы соли никеля на коррозионную стойкость покрытий
Ni-P осажденных на поверхности магниевого сплава МА2-1**

В.С. Шендюков[✉], С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская

Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14

e-mail: schendi@mail.ru

Аннотация. Методами потенциометрии и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние составов растворов химического никелирования на устойчивость к коррозионным разрушениям покрытий *Ni-P*, осажденных на поверхности магниевого сплава МА2-1. Показано, что в зависимости от природы аниона соли никеля, покрытия *Ni-P* обладают различной коррозионной стойкостью, что связано с различиями в морфологии поверхности формируемых покрытий. Осажденные из сернокислого раствора никелирования покрытия *Ni-P*, являются более стойкими к коррозионным разрушениям, по сравнению с покрытиями, осажденными из уксуснокислого раствора. Об этом свидетельствует формирование мелкокристаллической структуры покрытия с размером зерен порядка 3...5 мкм из раствора, содержащего никель сернокислый. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия *Ni-P*, осажденные из углекислого основного раствора никелирования, для них характерно наименьшее значение размера зерна, порядка 1...2 мкм, а также самая низкая плотность тока коррозии $i_{корр} = 0,38 \times 10^{-5}$, мА/см².

Ключевые слова: химическое осаждение, покрытие *Ni-P*, магниевый сплав МА2-1, микроструктура, поляризационные кривые, коррозионная стойкость

Для цитирования: Шендюков В.С., Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. Влияние природы соли никеля на коррозионную стойкость покрытий *Ni-P* осажденных на поверхности магниевого сплава МА2-1 // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 20-29. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-2>

Статья получена 21.02.2025. Принята к публикации 27.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», проект 2.1.06.01

**The Influence of the Origin of Nickel Salt on the Corrosion Resistance of
Ni-P Coatings Deposited on the Surface of Magnesium Alloy MA2-1**

Vladislav S. Shendyukov[✉], Sergey S. Perevostnikov, Ludmila S. Tsybul'skaya

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
14, Leningradskaya str., Minsk, 220006, Republic of Belarus

e-mail: schendi@mail.ru

Abstract. By potentiometry methods and scanning electron microscopy the influence of the compositions of electroless nickel plating solution on the resistance to corrosion damage of *Ni-P* coatings deposited on the surface of magnesium alloy MA2-1 was studied. It has been shown that, depending on the origin of the nickel salt anion, *Ni-P* coatings have different corrosion resistance, which in turn is influenced by the morphology of the surface of the formed coating. *Ni-P* coatings deposited from a sulfuric acid nickel plating solution are more resistant to corrosion damage compared to coatings deposited from a solution containing nickel acetate. This is evidenced by the formation of a small-crystalline structure of the coating from a solution containing nickel sulfate, with a grain size of about 3...5 microns. The highest corrosion resistance is exhibited by *Ni-P* coatings deposited from a carbonic acid basic nickel plating solution; they are characterized by the lowest grain size of

about 1...2 μm and the lowest corrosion current density $i_{\text{corr}} = 0.38 \times 10^{-5}$, mA/cm^2 .

Keywords: chemical deposition, Ni-P coating, magnesium alloy MA2-1, polarization curves, corrosion protection

For citation: Shendyukov, V. S., Perevoznikov, S. S. & Tsybul'skaya, L. S. (2025). The influence of the origin of nickel salt on the corrosion resistance of Ni-P coatings deposited on the surface of magnesium alloy MA2-1. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 20-29. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-2>

Received February 12, 2025. Accepted for publication April 27, 2025. Published June 01, 2025.

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the State Program of Scientific Research of the Republic of Belarus "Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry", project 2.1.06.01.

Введение

Исследования способов защиты магниевых сплавов от коррозионных разрушений в последние десятилетия привлекают внимание большого количества исследователей [1-4]. Это связано с возможностью использовать магний как альтернативу более тяжелым и распространенным сплавам на основе алюминия. Однако для использования магниевых сплавов в различных отраслях промышленности необходимо защищать их поверхность от агрессивного воздействия среды, так как они обладают повышенной химической активностью и способны активно растворяться в кислых средах [4]. Существуют различные методы защиты магниевых сплавов от коррозионных разрушений. Известны работы, где рассматривают нанесение тонких конверсионных пленок на основе хроматов [5], фосфатов [6], фторцирконатов [7] и станатов [8]. Однако эти методы не позволяют в полной мере защитить поверхность магния от коррозионных разрушений из-за низкой механической прочности формируемых пленок. Данные способы защиты нашли применение, в основном, для хранения магниевого сырья. Существует способ, позволяющий формировать на поверхности магния гидридные покрытия [9]. Покрытия, сформированные данным способом, также являются механически непрочными и не нашли широкого применения. Плазменно-электрохимическая анодная обработка магниевых сплавов [10] позволяет получить толстые керамоподобные защитные покрытия, но значительная часть магния в процессе обработки данным способом переходит в керамическую и не проводящую ток матрицу, что является существенным недостатком технологии. Известны защитные покрытия, полученные методом термического напыления [11] и хи-

мического осаждения из паровой фазы [12]. Их недостатком является неспособность получить удовлетворительного качества пленки на изделиях сложной конфигурации, а также в резьбовых и глухих отверстиях. Методы формирования на поверхности алмазоподобных углеродных пленок [13, 14] и плазменно-иммерсионная ионная имплантация [15] являются достаточно дорогостоящими и требуют значительного технического оснащения. Различного рода органические полимерные и лакокрасочные покрытия [4] можно относительно легко нанести на поверхность магниевого сплава, однако данные покрытия являются механически нестойкими, более того, они являются диэлектриками по отношению к основному металлу и не способны проводить электрический ток. Одним из наиболее простых и распространенных методов защиты поверхности магниевых сплавов от коррозионных разрушений является способ химического осаждения покрытий *Ni-P* из водных растворов. Данные покрытия являются механически стойкими к истиранию, твердыми, электропроводными, а увеличение содержания фосфора в покрытии способствует увеличению их коррозионной стойкости. Несмотря на то, что существует большое количество работ, посвященных изучению влияния составов растворов никелирования и условий осаждения на коррозионную стойкость покрытий *Ni-P*, осажденных на подложках из стальных и алюминиевых сплавов [16], информации об осаждении покрытий *Ni-P* на деформируемый сплав магния MA2-1 ограниченное количество. Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния составов растворов никелирования, в частности, природы аниона соли никеля, на стойкость полученных покрытий к образованию пор и их склонность к коррози-

онным разрушениям в среде 3,5% раствора $NaCl$.

Методика экспериментов

В качестве подложки использовали деформируемый магниевый сплав МА2-1 состава, %_{вс.}: $Mg \sim 93,0$; $Al \sim 5,5$; $Zn \sim 1,2$; $Mn \sim 0,3$. Подложки были предварительно зачищены при помощи шлифовальной бумаги (400...2000 ед.), обезжирены в ультразвуковой ванне в течение 10 мин при температуре 65 °С, протравлены в хроматном травителе в течение 30 с при температуре 18...25 °С и механическом перемешивании со скоростью 250 об/мин магнитной мешалкой IKA C-MAG HS 7. Активацию поверхности проводили в растворе плавиковой кислоты при комнатной температуре и механическом перемешивании [17]. Осаждение покрытия $Ni-P$ осуществляли из растворов, составы которых приведены в табл. 1.

Измерения зависимости потенциала разомкнутой цепи от продолжительности нахождения образцов в 3,5% растворе $NaCl$ проводили при комнатной температуре 18...25 °С в двухэлектродной ячейке (объем 100 мл). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр Лuggина. Рабочий электрод представлял собой образец сплава магния с осажденным покрытием $Ni-P$, изолированный с обратной стороны химически стойким лаком, площадью 1 см². Измерения осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата ПИ-50 Pro, подключенного к компьютеру. Анодные и ка-

тодные поляризационные кривые также записывали на потенциостате-гальваностате ПИ-50 Pro в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с для получения квазистационарных значений потенциала. Измерения выполняли в стеклянной трехэлектродной двухкамерной ячейке, оснащенной насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения с капилляром Лuggина, вспомогательным платиновым электродом, и рабочим электродом, представляющим собой химически осажденное покрытие $Ni-P$ толщиной ~ 10 мкм на подложке магниевого сплава МА2-1 площадью 1 см², изолированной со всех сторон химически стойким лаком. Потенциалы и плотности тока коррозии рассчитывали из анодных и катодных поляризационных кривых, путем экстраполяции линейных Тафелевских участков кривых. Толщину покрытий определяли гравиметрическим способом, взвешивая образцы до и после осаждения на аналитических весах с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ г. Исследование морфологии поверхности проводил с помощью электронного микроскопа LEO1455VP (Carl Zeiss, Германия), снабженного детектором обратно отраженных электронов, а также с использованием оптического микроскопа МВ-10.

Экспериментальная часть

Известно, что магний обладает повышенной химической активностью в кислых средах из-за высокого отрицательного значения стандартного электродного потенциала (–2,37 В). Также, для придания магнию

Таблица 1. Составы растворов и условия осаждения покрытий $Ni-P$ на деформируемый сплав магния марки МА2-1

Table 1. Compositions of solutions and conditions for deposition of $Ni-P$ coatings on deformable magnesium alloy grade MA2-1

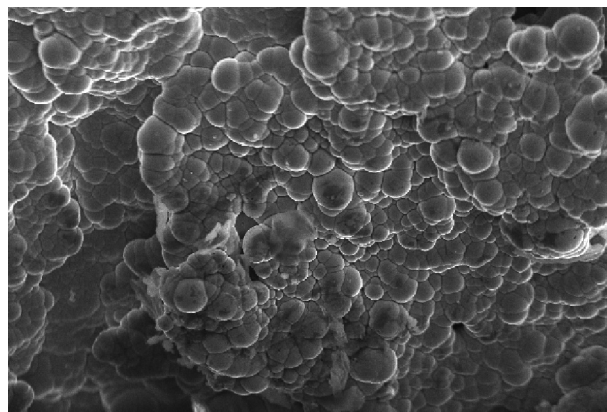
№ 1 (уксуснокислый) / № 1 (acetate)	№ 2 (сернокислый) / № 2 (sulfate)	№ 3 (углекислый основной) / № 3 (basic nickel carbonate)
$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ – 18,9 г/л HF (47%) – 4,25 мл/л $C_6H_8O_7$ – 5 г/л NH_4HF_2 – 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 20 г/л Тиомочевина – 1 мг/л $pH=6,0 \pm 0,2$; $t=80 \pm 2$ °С	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ – 20 г/л HF (47%) – 10,2 мл/л $C_6H_8O_7$ – 5 г/л NH_4HF_2 – 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 20 г/л Тиомочевина – 1 мг/л $pH=6,1 \pm 0,2$; $t=82 \pm 2$ °С	$NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ – 10 г/л HF (47%) – 6 мл/л $C_6H_8O_7$ – 5,2 г/л NH_4HF_2 – 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 20 г/л $pH=5,5 \dots 6,3$; $t=80 \pm 2$ °С

улучшенных физико-механических свойств, его легируют такими элементами, как алюминий, марганец, цинк и др., что может приводить к образованию интерметаллидов переменного состава. Все это является причиной неоднородности поверхностного потенциала на отдельных локальных участках магниевом сплава, в результате чего может нарушаться адгезионная прочность при последующем осаждении металлических покрытий. Получить сплошное и беспористое покрытие на поверхности магниевом сплава, которое будет обладать удовлетворительной коррозионной стойкостью, представляет собой непростую задачу. Для решения данной задачи, нами были выбраны три состава раствора химического осаждения покрытия $Ni-P$, отличающиеся между собой анионной группой соли никеля (табл. 1).

Из микроснимков, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии и представленных на рис. 1 видно, что морфология поверхности покрытий $Ni-P$, полученных из растворов, содержащих различные по природе соли никеля, существенно различается. Наиболее равномерное, мелкокристаллическое и плотноупакованное покрытие без выступов и неоднородностей с размером зерен порядка 1...2 мкм получено при осаждении из раствора, содержащего никель углекислый основной (рис. 1с). Для образца с покрытием $Ni-P$ осажденным из раствора, содержащего никель сернокислый, характерна более неоднородная морфология поверхности с размерами зерен – порядка 3...5 мкм (рис. 1б).

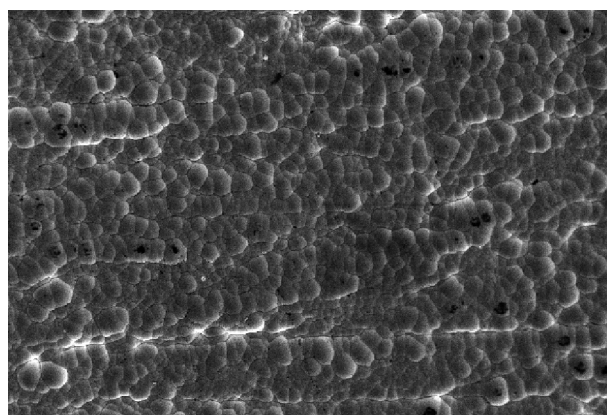
Морфология покрытия $Ni-P$, полученного из раствора, содержащего никель уксуснокислый – наиболее неоднородна, по сравнению с двумя предыдущими. Наблюдается рост кристаллов и формирование глобул как в направлении плоскости поверхности образца, так и в его объеме. Размер зерен увеличивается до 7...12 мкм, также можно наблюдать образование углублений в виде питтов на поверхности (рис. 1а). На рис. 2 представлена кривая изменения потенциала разомкнутой цепи сплава магния МА2-1 в среде 3,5% $NaCl$.

Известно, что коррозия магниевых сплавов в водной среде $NaCl$ является многоста-



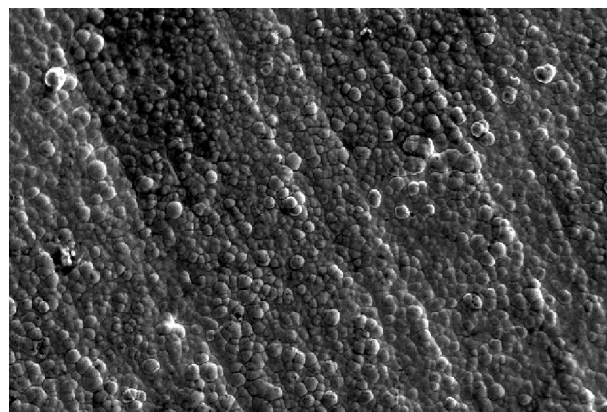
10 μm

a



10 μm

b



10 μm

c

Рис. 1. СЭМ изображения поверхности покрытий $Ni-P$, осажденных из растворов, содержащих: (а) – никель уксуснокислый; (б) – никель сернокислый; (с) – никель углекислый основной

Fig. 1. SEM images of $Ni-P$ films deposited from the solution containing: (a) – nickel acetate; (b) – nickel sulfate; (c) – basic nickel carbonate

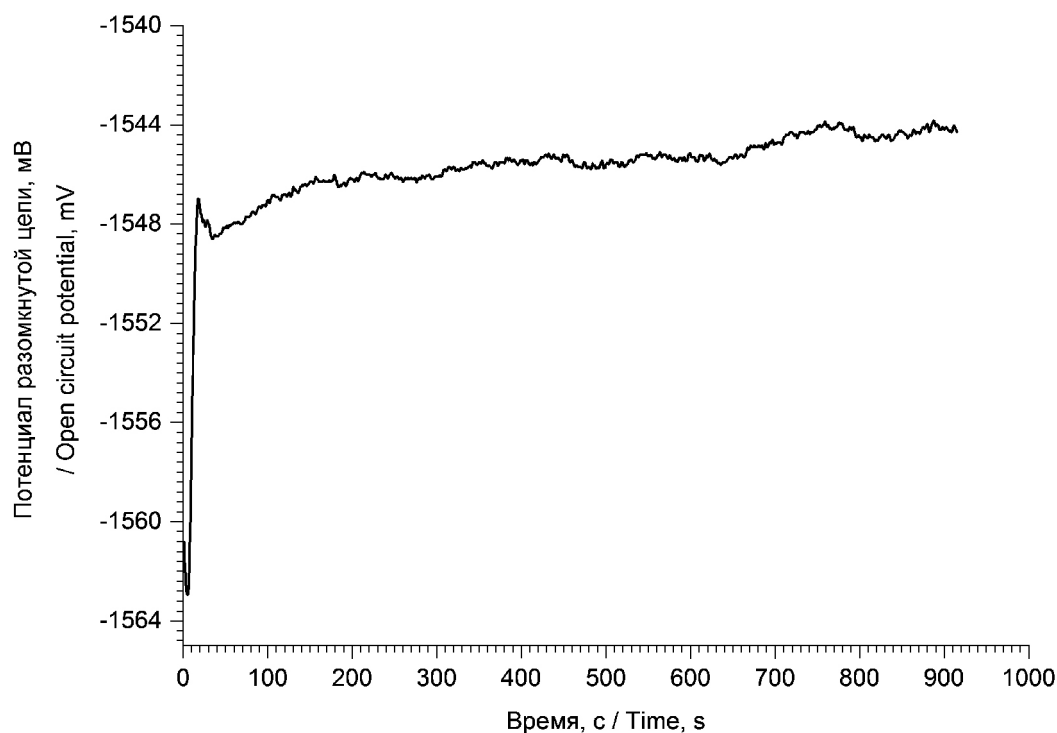


Рис. 2. Кривая зависимости потенциала разомкнутой цепи сплава магния МА2-1 от времени в 3,5% растворе $NaCl$

Fig. 2. The dependence curve of the open circuit potential of the magnesium alloy MA2-1 on the time in a 3.5% $NaCl$ solution

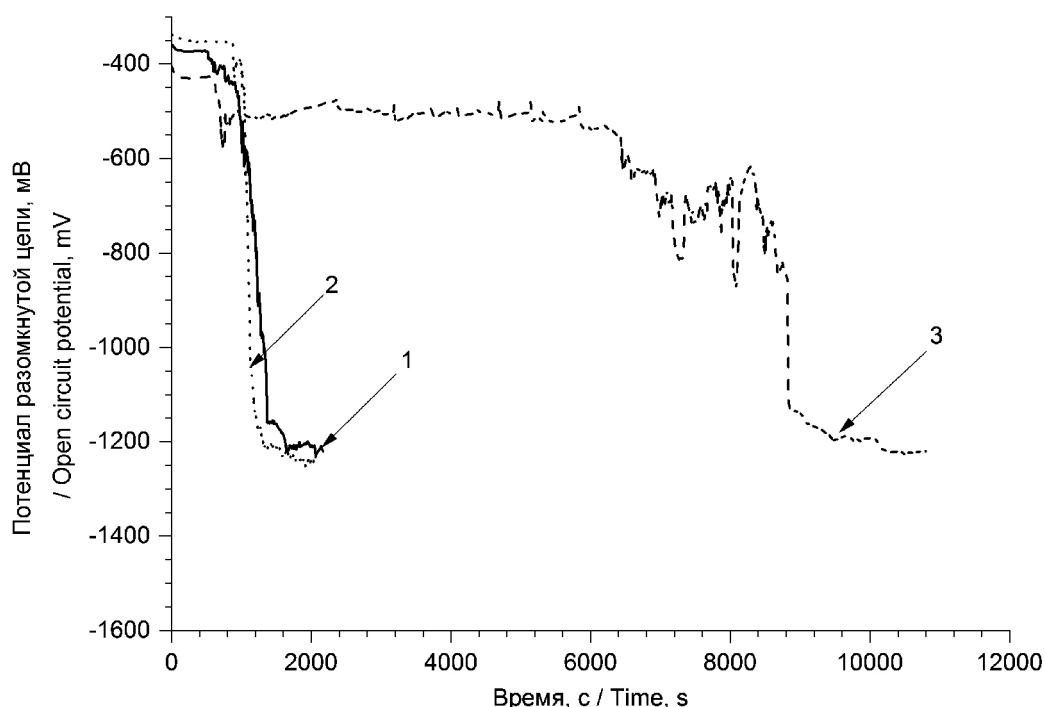


Рис. 3. Кривые изменения потенциала разомкнутой цепи в растворе 3,5% $NaCl$ для химически осажденных на сплав магния МА2-1 покрытий $Ni-P$ из уксуснокислого (1), сернокислого (2) и углекислого основного (3) растворов никелирования

Fig. 3. Curves of change in open circuit potential in 3.5% $NaCl$ solution for chemically deposited $Ni-P$ coatings on magnesium alloy MA2-1 on from acetic acid (1), sulfate (2) and carbonic acid basic (3) nickel plating solutions

дийным процессом [2]. В момент погружения магниевых образцов потенциал разомкнутой цепи поверхности составляет -1560 мВ, далее наблюдается скачок потенциала в анодную область (-1547 мВ), что указывает на наличие оксидных и гидроксидных пленок на поверхности магниевого сплава, которые препятствуют его активному растворению. Со временем оксидные слои под действием NaCl разрушаются, происходит образование пор в местах травления магния. Процесс сопровождается активным выделением водорода. Известно, что по мере увеличения продолжительности нахождения магния в растворе NaCl накапливаются продукты травления, которые могут адсорбироваться на поверхности подложки, блокировать ее и замедлять скорость дальнейшего травления.

На *рис. 3* представлены кривые изменения потенциала разомкнутой цепи в растворе 3,5% NaCl для покрытий Ni-P нанесенных из различных по составу растворов, на подложку магниевого сплава МА2-1.

Потенциал разомкнутой цепи всех образцов с покрытием в момент погружения составляет минус ~ -400 мВ, что на 1150 мВ положительнее относительно потенциала разомкнутой цепи магниевого сплава (*рис. 2*). Для покрытия Ni-P , осажденного из уксуснокислого раствора никелирования, на протяжении первых 500 с измерения потенциал разомкнутой цепи практически не меняется. Это говорит об отсутствии сквозных пор на поверхности (*рис. 3, кр. 1*). После достижения потенциала (-373 мВ) происходит его смещение в область отрицательных значений. На поверхности покрытия образуются поры, в которых коррозионные процессы ускоряются в результате образования гальванопар между магниевой подложкой и более электроположительным никелевым покрытием (*рис. 4а, область б*). При достижении потенциала $\sim (-1200$ мВ), происходит травление непосредственно поверхности магниевого сплава вдоль плоскости осажденного покрытия, что приводит в дальнейшем к отслаиванию и вспучиванию покрытия от магниевой подложки (*рис. 4а, область а*). Аналогичная зависимость изменения потенциала разомкнутой цепи в среде 3,5% раствора NaCl наблюдается для

покрытия Ni-P , осажденного из сернокислого раствора никелирования.

Однако продолжительность стабильного состояния потенциала поверхности увеличивается в два раза (1000 с) по сравнению с потенциалом покрытия, полученным из уксуснокислого раствора (*рис. 3, кр. 1, 2*). После 1000 с наблюдается резкое смещение потенциала в область отрицательных значений (*рис. 3, кр. 2*), на поверхности покрытия образуются сквозные поры (*рис. 4б*). Повышение коррозионной стойкости покрытия Ni-P , полученного из раствора, содержащего сульфат ионы по сравнению с покрытием, осажденным из уксуснокислого раствора, может быть связано, в первую очередь, с формированием более мелкокристаллической и плотноупакованной структуры поверхности. Также из сернокислого раствора никелирования формируется покрытие с меньшей степенью дефектности вдоль междолин кристаллитной границы, что также положительно может сказываться на улучшенных коррозионных свойствах (*рис. 1*). Для покрытий Ni-P , осажденных из углекислого основного раствора никелирования, потенциал разомкнутой цепи остается практически неизменным на протяжении более 6000 с измерения в среде 3,5% раствора NaCl , что свидетельствует о стабильном состоянии поверхности покрытия Ni-P . По достижении потенциала $\sim (-595$ мВ) появляются единичные поры в покрытии, и потенциал устремляется в область отрицательных значений. По достижении потенциала ~ -1200 мВ происходит активное травление магниевой подложки, сопровождающееся выделением водорода с поверхности образца и отслоением покрытия Ni-P от магниевой основы (*рис. 4с*). Длительное пассивное состояние поверхности образца с покрытием в области потенциалов $\sim -400 \dots -450$ мВ свидетельствует о более высокой защитной способности покрытий, осажденных из углекислого основного раствора никелирования, в сравнении с сернокислым и уксуснокислым растворами. Морфология поверхности осаждаемого из данного раствора покрытия характеризуется наименьшим размером зерен (*рис. 1*).

Для количественной оценки скорости коррозионных разрушений покрытий Ni-P , полученных из различных растворов никелирова-

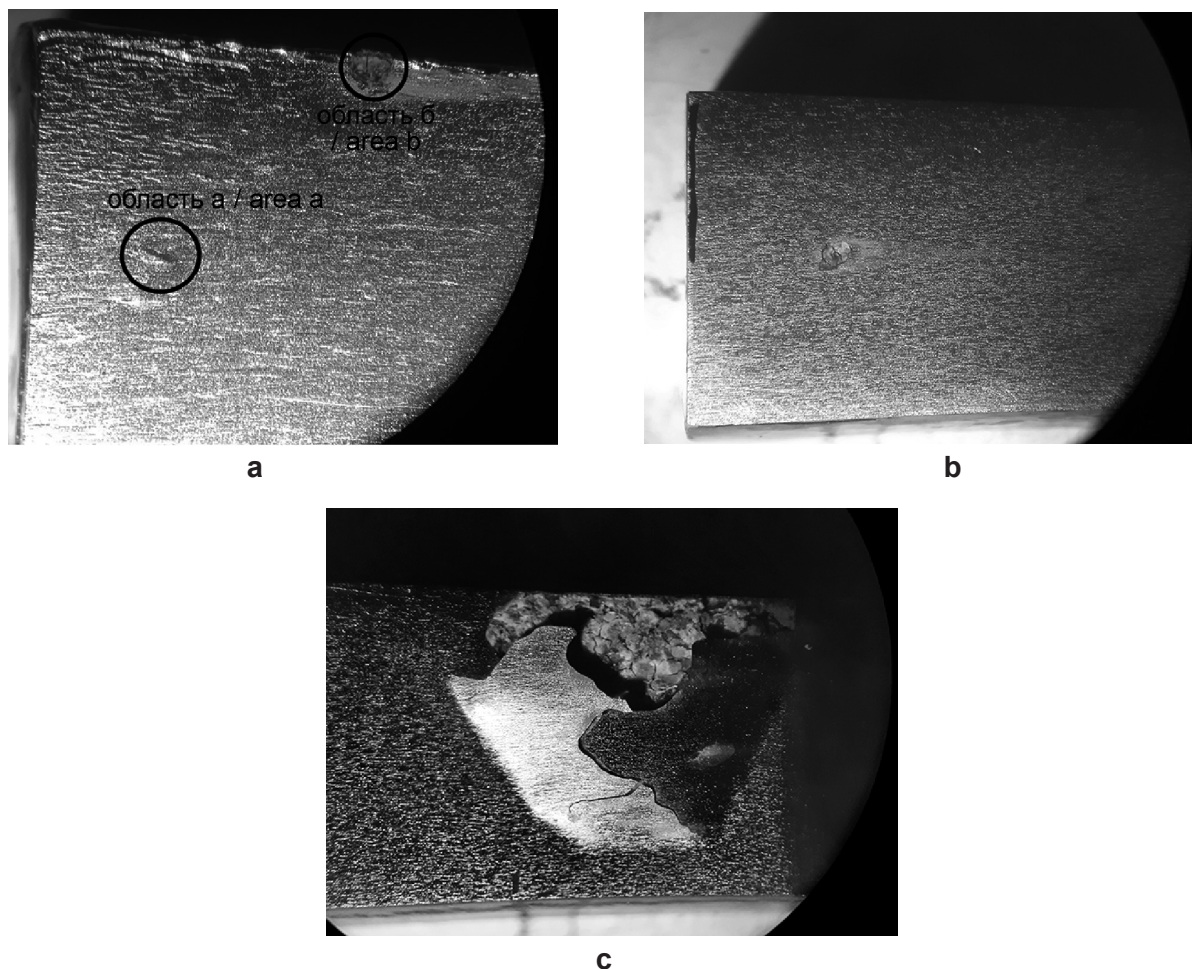


Рис. 4. Снимки оптической микроскопии поверхности образцов магния с покрытием *Ni-P*, осажденным из уксуснокислого – (а); сернокислого – (b); углекислого основного растворов – (с) после испытаний в 3,5% растворе *NaCl*: область (а) – вздутие, область (b) – пора
Fig. 4. Optical microscopy images of the surface of a magnesium samples with a *Ni-P* coating deposited from a solution containing nickel acetate – (a); nickel sulfate – (b); basic nickel carbonate – (c) after testing to a 3.5% *NaCl* solution: area (a) – swelling, area (b) – pore

Таблица 2. Потенциал и плотность тока коррозии образцов магниевого сплава МА2-1 без покрытия и с покрытием *Ni-P*, осажденным из различных растворов никелирования
Table 2. Potential and current density of corrosion of magnesium alloy MA2-1 samples without coating and with *Ni-P* coating deposited from various nickel plating solutions

Образец / Раствор / Sample / Solution	$E_{корр.}, \text{ мВ} / E_{corr.}, \text{ mV}$	$\frac{i_{корр} \times 10^{-5}, \text{ мА/см}^2}{i_{корр} \times 10^{-5}, \text{ мА/см}^2}$
(сплав магния МА2-1) № 4 / (magnesium alloy MA2-1) №4	$-1251,5 \pm 0,2$	1,58
<i>Ni-P</i> / (уксуснокислый) №3 <i>Ni-P</i> / (acetate) №3	$-392,7 \pm 0,6$	0,50
<i>Ni-P</i> / (сернокислый) № 2 / <i>Ni-P</i> / (sulfate) № 2	$-345,09 \pm 4,0$	0,42
<i>Ni-P</i> / (углекислый основной) № 1 / <i>Ni-P</i> / (basic nickel carbonate) №1	$-340,64 \pm 1,1$	0,38

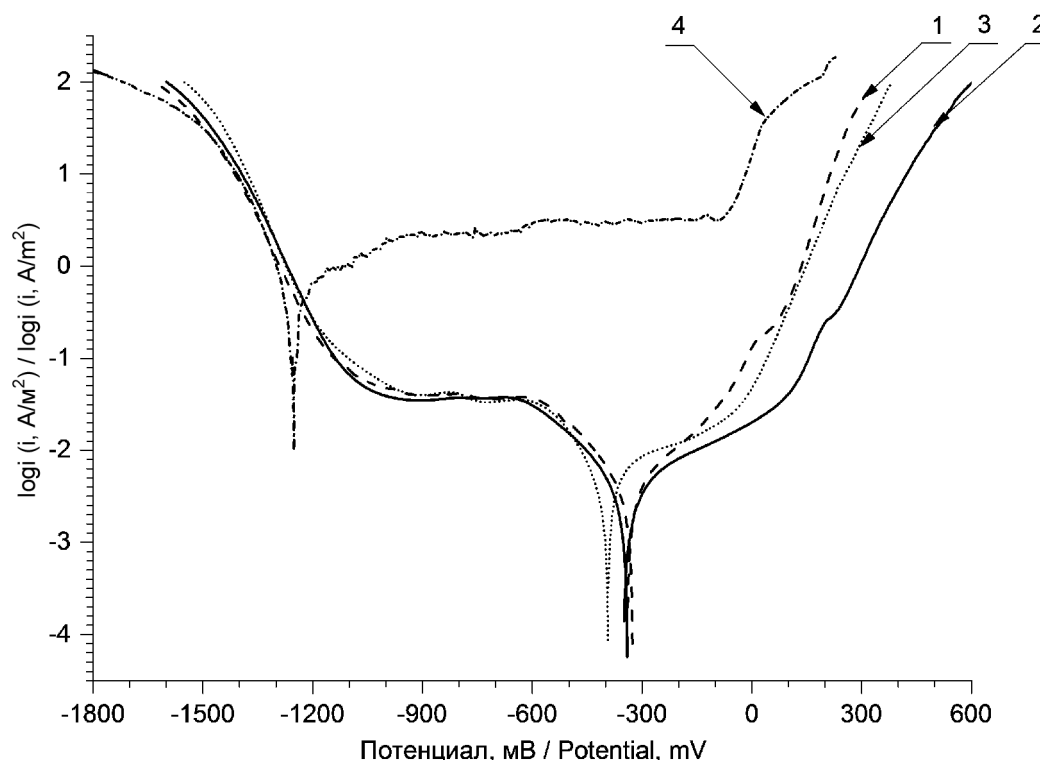


Рис. 5. Катодные и анодные поляризационные кривые, снятые в 3,5% растворе NaCl для подложки – магниевого сплава МА2–1 (4), и осажденных на нее покрытий Ni-P из уксуснокислого (3), сернокислого (2) и углекислого основного (1) растворов

Fig. 5. Cathode and anodic polarization curves taken in a 3.5% NaCl solution for the substrate – magnesium alloy MA2-1 (4), and Ni-P coatings deposited on she containing: nickel acetate (3), nickel sulfate (2) and basic nickel carbonate (1)

ния, были записаны потенциодинамические поляризационные кривые (рис. 5), из которых были рассчитаны потенциалы ($E_{\text{корр}}$) и плотности тока коррозии ($i_{\text{корр}}$) (табл. 2).

Образцы с покрытием Ni-P имеют более положительные значения потенциала коррозии ($E_{\text{корр}} = -340 \dots -392$ мВ) по сравнению с потенциалом для чистого сплава магния МА2-1 ($E_{\text{корр}} = -1251,5$ мВ). Плотность тока коррозии у чистого сплава магния МА2-1 на порядок выше, чем у образцов с покрытием Ni-P (табл. 2). Наименьшим значением плотности тока коррозии ($i_{\text{корр}} = 0,38 \cdot 10^{-5}$ мА/см²) и наиболее положительным значением потенциала коррозии ($E_{\text{корр}} = -340$ мВ) обладает покрытие Ni-P , осажденное из раствора, содержащего никель углекислый основной. Данное покрытие характеризуется наилучшей коррозионной стойкостью в агрессивной среде 3,5% раствора NaCl по сравнению с покрытиями, осажденными из растворов, содержащих сернокислый и уксуснокислый никель.

Выводы

Показано, что защитная способность покрытий Ni-P , химически осажденных на магниевый сплав МА2-1, может быть оценена по измерению потенциала разомкнутой цепи в агрессивной среде 3,5% раствора NaCl . Коррозионный процесс с химически осажденным покрытием Ni-P протекает многостадийно: сначала наблюдается область пассивного состояния; при появлении сквозных пор – резкий рост потенциала в область электроотрицательных значений; при достижении потенциала $\sim$ минус 1200 мВ происходит увеличение площади травления магниевой подложки и отслоение покрытия в этих местах.

Установлено, что состав раствора никелирования оказывает существенное влияние на микроструктуру формируемого покрытия Ni-P и его коррозионную стойкость. Наиболее равномерное, плотное и однородное покрытие с наименьшими размерами

зерен получено из углекислого основного раствора никелирования. Эти покрытия проявляют также и наиболее высокую коррозионную стойкость. Для них характерны наиболее низкие токи коррозии и наибольшее смещение потенциала коррозии в область электроположительных значений.

Литература

1. Zhao C., Wang X., Yu B., Cai M., Yu Q., Zhou F. Research Progress on the Wear and Corrosion Resistant Plasma Electrolytic Oxidation Composite Coatings on Magnesium and Its Alloys // *Coatings*. – 2013. – Vol. 13, № 7. – P. 1189. <https://doi.10.3390/coatings13071189>
2. Van Phuong. N., Park Min-Sik, Dong Yim. C., Sun You B., Moon Sungmo. Corrosion protection utilizing Ag layer on Cu coated AZ31 Mg alloy // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 136. – P. 201-209. <https://doi.10.1016/j.corsci.2018.03.006>
3. Osipenko M. A., Kasach A. A., Adamiec J., Zimowska M., Kurilo I. I., Kharytonau D. S. Corrosion inhibition of magnesium alloy AZ31 in chloride-containing solutions by aqueous permanganate // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2023. – Vol. 27. – P. 1847-1860. <https://doi.10.1007/s10008-023-05472-3>
4. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 336. – P. 88-113. [https://doi.10.1016/s0925-8388\(01\)01899-0](https://doi.10.1016/s0925-8388(01)01899-0)
5. Hagans P.L., Haas C.M. Chromate conversion coatings // *ASM Handbook. Surface Engineering*. – 1994. – Vol. 5. – P. 405-411. <https://doi.10.1361/asmhba0001275>
6. Skar J.I., Albright D. Phosphate permanganate: a chrome free alternative for magnesium pretreatment // *International Congress Magnesium Alloys and their Applications*. – 2006. <https://doi.10.1002/3527607552.ch75>
7. Guerri G., Mus C., Stewart K. Surface treatments for large automotive magnesium components // *International Congress Magnesium Alloys and their Applications*. – 2006. <https://doi.10.1002/3527607552.ch77>
8. Gonzalez-Nunez M.A., Skeldon P., Thompson G.E., Karimzadeh H. Kinetics of the development of a nonchromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites // *The Journal of Science and Engineering. Corrosion*. – 1999. – Vol. 55, № 12. – P. 1136-1143. <https://doi.10.5006/1.3883951>

9. Yang J., Cui F., Lee In S. Surface modification of magnesium alloys for biomedical applications // *Annals of Biomedical Engineering*. – 2011. – № 7. – P. 1857-1871. <https://doi.10.1007/s10439-011-0300-y>

10. Hilmar von Camp, Dietmar Liedtke, Berthold Schum, WoJorg. Method and device for forming a layer by plasma-chemical process. Patent US 4915978. – 1990. (in USA).

11. Cotell C.M., Sprague J.A., Jr. Smidt F.A. Thermal spray coatings // *ASM Handbook. Surface Engineering*. – 1994. – Vol. 5. – P. 497-509.

12. Stephen D.C., Jr. Bernard S.C. CVD/PVD Coatings // *ASM Handbook. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. – 2003. – Vol. 13A. – P. 759-762. <https://doi.10.31399/asm.hb.v13a.a0003685>

13. Hamdy A.S. Corrosion Protection Performance via Nano-Coatings Technologies // *Recent Patents on Materials Science*. – 2010. – Vol. 3. – P. 258-267.

14. Matsufumi T. Coating of surface of magnesium alloy. Patent JP 8109476. – 1996. (Japan).

15. Moller W. Plasma based ion implantation // *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*. – 1999. – Vol. 67. – P. 191-244.

16. Цыбульская Л.С., Перевозников С.С., Шендюков С.С. Состав, структура и свойства химически осажденного покрытия никель-фосфор-медь // *Журнал Белорусского Государственного Университета. Химия*. – 2019. – № 2. – С. 62-68. <https://doi.10.33581/2520-257X-2019-2-62-68>

17. Шендюков С.С., Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. Никелевые покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, осажденные на поверхности магниевого сплава МА2-1 // *Журнал Белорусского Государственного Университета. Химия*. – 2023. – № 2. – С. 42-51.

References

1. Zhao, C., Wang, X., Yu, B., Cai, M., Yu, Q. & Zhou, F. (2013). Research Progress on the Wear and Corrosion Resistant Plasma Electrolytic Oxidation Composite Coatings on Magnesium and Its Alloys. *Coatings*, 13(7),

1189. <https://doi.10.3390/coatings13071189>

2. Van Phuong, N., Park Min-Sik, Dong Yim, C., Sun You, B. & Moon Sungmo. (2018). Corrosion protection utilizing Ag layer on Cu coated AZ31 Mg alloy. *Corrosion Science*, 136, 201-209. <https://doi.10.1016/j.corsci.2018.03.006>

3. Osipenko, M. A., Kasach, A. A., Adamiec, J., Zimowska, M., Kurilo, I. I. & Kharytonau, D. S. (2023). Corrosion inhibition of magnesium alloy AZ31 in chloride-containing solutions by aqueous permanganate. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27, 1847-1860. <https://doi.10.1007/s10008-023-05472-3>

4. Gray, J. E., Luan, B. (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88-113. [https://doi.10.1016/s0925-8388\(01\)01899-0](https://doi.10.1016/s0925-8388(01)01899-0)

5. Hagans, P. L., Haas, C. M. (1994). Chromate conversion coatings. *ASM Handbook. Surface Engineering*, 5, 405-411. <https://doi.10.1361/asmhba0001275>

6. Skar, J. I., Albright, D. (2006). Phosphate permanganate: a chrome free alternative for magnesium pretreatment. *International Congress Magnesium Alloys and their Applications*. <https://doi.10.1002/3527607552.ch75>

7. Guerici, G., Mus, C., Stewart, K. (2006). Surface treatments for large automotive magnesium components. *International Congress Magnesium Alloys and their Applications*. <https://doi.10.1002/3527607552.ch77>

8. Gonzalez-Nunez, M. A., Skeldon, P., Thompson, G. E., Karimzadeh, H. (1999). Kinetics of the development of a nonchromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites. *The Journal of Science and Engineering. Corrosion*, 55(12), 1136-1143. <https://doi.10.5006/1.3883951>

9. Yang, J., Cui, F., & Lee In, S. (2011). Surface modification of magnesium alloys for biomedical applications. *Annals of Biomedical Engineering*, (7), 1857-1871. <https://doi.10.1007/s10439-011-0300-y>

10. Hilmar von Camp, Dietmar Liedtke, Berthold Schum, WoJorg. (1990). Method and device for forming a layer by plasma-chemical process. Patent. (in USA).

11. Cotell, C. M., Sprague, J. A., Jr. Smidt, F. A. (1994). Thermal spray coatings. *ASM Handbook. Surface Engineering*, 5, 497-509.

12. Stephen, D. C., Jr. Bernard, S. C. (2003). CVD/ PVD Coatings. *ASM Handbook. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, 13A, 759-762. <https://doi.10.31399/asm.hb.v13a.a0003685>

13. Hamdy, A. S. (2010). Corrosion Protection Performance via Nano-Coatings Technologies. *Recent Patents on Materials Science*, 3, 258-267.

14. Matsufumi, T. (1996). Coating of surface of magnesium alloy. *Patent JP 8109476*. (Japan).

15. Moller, W. (1999). Plasma based ion implantation. *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*, 67, 191-244.

16. Tsybul'skaya, L. S., Perevoznikov, S. S., & Shendyukov, V. S. (2019). Composition, structure and properties of electroless deposited nickel – phosphorus – copper coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, (2), 62-68. doi: <https://doi.10.33581/2520-257X-2019-2-62-68>. (In Russ.)

17. Shendyukov, V. S., Perevoznikov, S. S., & Tsybul'skaya, L. S. (2023). The nickel coatings with improved adhesive properties deposited on the surface of magnesium alloy MA2-1. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, (2), 42-51. (In Russ.)

Информация об авторах

Шендюков Владислав Сергеевич, н.с., Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), г. Минск, Республика Беларусь

ПЕРЕВОЗНИКОВ Сергей Сергеевич, с.н.с., НИИ ФХП БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

Цыбульская Людмила Сергеевна, к.х.н., в.н.с., НИИ ФХП БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

Information about authors

Vladislav S. Shendyukov, researcher, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (RI PCP BSU), Minsk, Belarus

Sergey S. Perevoznikov, senior researcher, RI PCP BSU, Minsk, Belarus

Ludmila S. Tsybul'skaya, Cand. Sci. in Chemistry, leading researcher, RI PCP BSU, Minsk, Belarus



ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

Тип статьи: научная, оригинальная

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-3>

Локализация участков воздействия и оценка опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах 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 воздействия блуждающего тока (БТ) на коррозию внутренней и внешней стенок технологических трубопроводов атомных электростанций (АЭС), проблем контроля БТ для трубопроводов надземной прокладки. Представлен бесконтактный способ локализации участков воздействия и определение оценки опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах АЭС, который будет интересен специалистам предприятий и организаций, связанных с вопросами привокоррозионной защиты конструкций атомных электростанций.

Ключевые слова: коррозия, катодная защита, гальванические пары, нержавеющая сталь, блуждающий ток, технологические трубопроводы, внутренняя и внешняя коррозия, электрод сравнения, феррозондовый преобразователь

Для цитирования: Бойко С.И., Мамоненко Н.В. Локализация участков воздействия и оценка опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах АЭС // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 30-39. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-3>

Статья получена 20.02.2025. Принята к публикации 25.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

Localization of Impact Sites and Assessment of the Hazards of Stray Currents in Process Pipelines NPP

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

Annotation. The article discusses the effects of stray current (BT) on the corrosion of the inner and outer walls of technological pipelines of nuclear power plants (NPP), problems of BT control for overhead pipelines. A non-contact method for localizing impact sites and determining the assessment of the hazards of stray currents in the technological pipelines of NPP is presented, which will be of interest to specialists of enterprises and organizations related to the issues of near-corrosion protection of nuclear power plant structures.

Keywords: corrosion, cathodic protection, galvanic couples, stainless steel, stray current, process pipelines, internal and external corrosion, reference electrode, ferrosonde converter

For citation: Boyko, S. I., Mamonenko, N. V. (2025). Localization of impact sites and assessment of the hazards of stray currents in process pipelines NPP. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 30-39. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-3>

Received February 20, 2025. Accepted for publication April 25, 2025. Published June 01, 2025.

Введение

Блуждающие токи – токи утечки из электрических цепей или любые токи, попадающие

в землю от внешних источников. Попадая в металлические конструкции, вызывают коррозию в местах выхода из металла в

почву или воду. Они могут попадать в металлические конструкции из-за неисправностей в электрической системе, например, из-за неправильного заземления или повреждения изоляции проводов контактным способом с токообменом и бесконтактным без токообмена, за счет электромагнитной индукции с проложенными рядом силовыми электрическими кабелями или высоковольтными линиями электропередач (ЛЭП). Коррозии подвергаются проложенные в земле металлоконструкции, кабели и трубопроводы, при этом металлические объекты могут частично находиться под землёй, а иногда лишь соприкасаться с поверхностью земли. Причем трубопроводы могут подвергаться разрушению как со стороны внешней стенки, так и со стороны внутренней стенки, если транспортируется жидкий электролит.

На рис. 1 представлена классификация источников блуждающих токов по виду и характеру изменения потенциала трубопровода.

Противокоррозионные мероприятия и критерии защиты

Защита металлических конструкций от негативного воздействия блуждающих токов складывается из комплекса мероприятий.

1. Мероприятия по уменьшению утечки токов из проводников в землю.
2. Мероприятия по уменьшению входа в металлоконструкцию блуждающих токов за счет рационального выбора трасс трубопроводов, кабелей и других сооружений.
3. Применение катодной защиты, при которой сооружению придают отрицательный потенциал.
4. Применение электродренажной защиты предполагает соединение сооружения с источником блуждающих токов электрическим проводником.
5. Применение специальных жертвенных анодов, если электрический дренаж установить невозможно.
6. Нанесение на поверхность металлоконструкций специального изолирующего

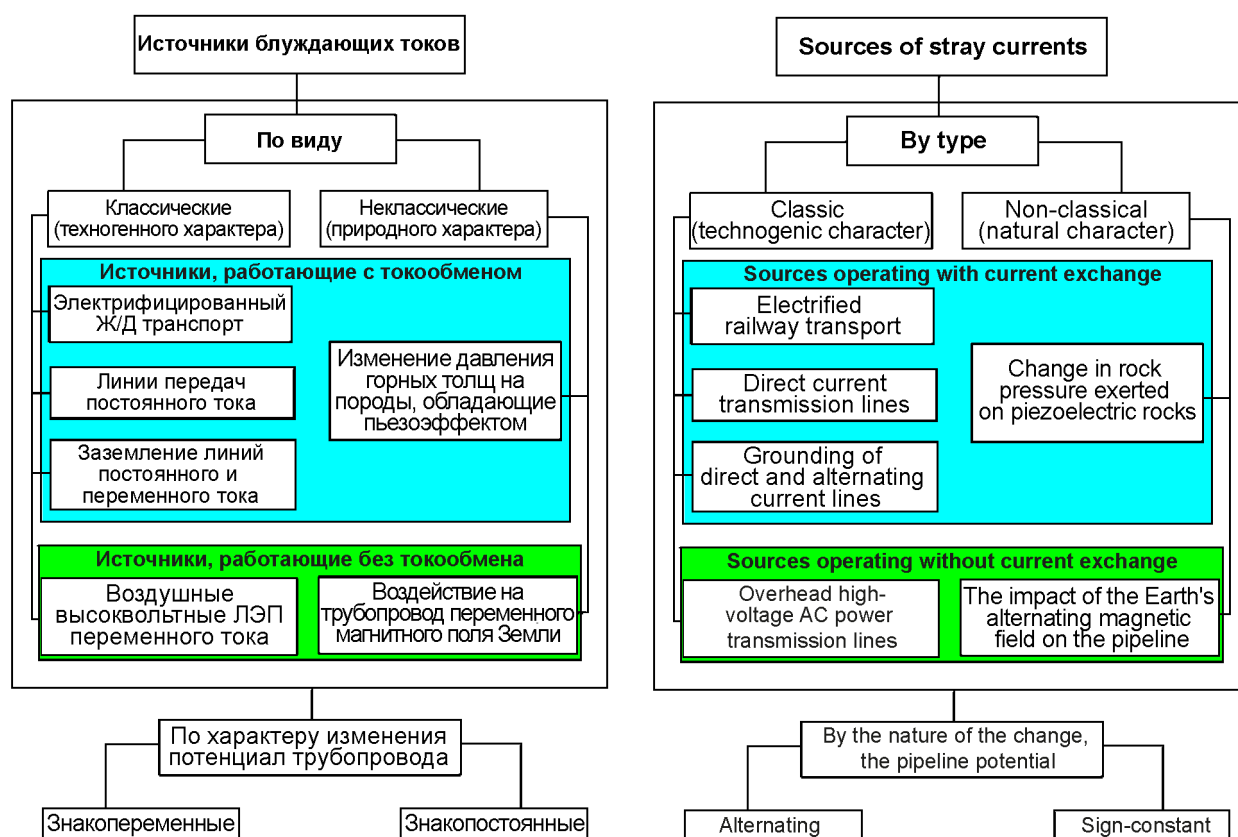


Рис. 1. Классификация источников блуждающих токов

Fig. 1. Classification of sources of stray currents

покрытия, образующего защитный барьер между землей и металлической оболочкой.

Очевидно, что для эффективной защиты от блуждающих токов (БТ) на протяженных металлических объектах, в частности, на технологических трубопроводах АЭС, необходима локализация участков с их воздействием и оценка опасностей коррозионных разрушений, для чего необходимо измерение величины силы БТ, характера его изменения, установление источника происхождения этих токов.

Согласно практике защиты подземных сооружений от БТ, опасной среднесуточной плотностью тока для стальных трубопроводов считается 75 мА/м^2 [1].

Наиболее изучены техногенные источники БТ, связанные с работой электрифицированных железных дорог, трамвайных линий, метрополитена и линий электропередач. Поэтому методики поиска БТ, оценки опасности наиболее полно разработаны именно для этой группы источников и для трубопроводов подземной прокладки. Среди методов защиты от действия таких источников БТ наибольшее распространение получили различные виды электродренажных устройств, электроизолирующие фланцы трубопроводов, автоматизированные средства электрохимической защиты (ЭХЗ).

Классическим способом определения наличия блуждающего тока является установка медно-сульфатных электродов сравнения на поверхности грунта параллельно оси трассы сооружения, а затем перпендикулярно к оси трассы. Разность потенциалов на трассе эксплуатируемого или проектируемого сооружения измеряют между двумя точками земли, через каждые 1000 м, по двум взаимно перпендикулярным направлениям, при разносе измерительных электродов на 100 м для обнаружения блуждающих токов.

Показания вольтметра снимают через каждые 10 с в течение 10 минут в каждой точке.

Критерием наличия блуждающих токов от источников постоянного тока в грунте является определенное значение разности потенциалов. Метод определения наличия блуждающих постоянных токов и его опасного влияния на подземное сооружение

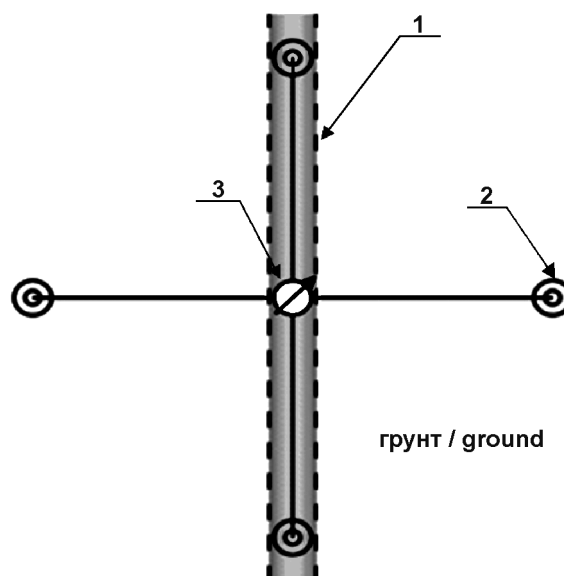


Рис. 2. Измерительная схема для определения наличия блуждающих токов в подземном сооружении: 1 – подземный трубопровод; 2 – электрод сравнения; 3 – высокоомный вольтметр

Fig. 2. A measuring circuit for determining the presence of stray currents in an underground structure: 1 – underground pipeline; 2 – reference electrode; 3 – high-resistance voltmeter

приведен в приложении Г и Д [2].

Если максимальная разность потенциалов превышает 0,5 В, то это означает наличие блуждающих токов. На рис. 2 представлена типовая схема электрических измерений для обнаружения, блуждающих токов в подземных сооружениях. Этот метод измерений позволяет локализовать места входа (катодные зоны, не подвергаются коррозии) блуждающего тока из окружающего грунта и места выхода блуждающего тока (анодные зоны, сильная коррозия) в окружающий грунт. Понятно, что в этом случае контроль БТ осуществляется для локализации мест коррозионного воздействия на внешнюю поверхность стенки трубопровода.

Для измерения напряжения используют показывающие и регистрирующие приборы классом точности не хуже 1,5 и внутренним сопротивлением не менее 1 МОм. Удобство в работе прибавляет функция удержания

или регистрации показаний, которая присутствует во многих современных цифровых мультиметрах. Для соединения двух разнесенных на 100 м электродов используется катушка, которая оснащена приспособлением для сматывания (разматывания) провода при проведении замеров. При измерениях используют переносные медно-сульфатные электроды сравнения, которые подбирают так, чтобы разность собственных потенциалов между двумя измерительными электродами не превышала 10 мВ. Коррозионные разрушения внутренней поверхности стенки металлических трубопроводов от воздействия БТ рассмотрим на примере рис. 3.

Контактные сопротивления сосредоточены в области прилегания деталь – деталь. При сварке двух деталей из одного и того же металла, и равной толщины общее контактное сопротивление ($R_{об}$) будет:

$$R_{об} = 2R_{д} + R_{дд} \quad (1)$$

При холодных деталях падение напряжения на участке деталь – деталь больше падения напряжения на собственном сопро-

тивлении деталей $\Delta U_{дд} > \Delta U_{д}$.

Увеличенные контактные сопротивления сварных швов, связанные с непроварами, несплавлениями, расположенными по сечению сварного соединения между отдельными слоями шва, ограниченностью площади электрического контакта из-за неровной поверхности деталей, присутствием различных объемных включений (шлаковых и вольфрамовых), неэлектропроводных поверхностных образований: оксидных и гидроксидных пленок, адсорбированной влаги, масел, продуктов коррозии, пыли, адсорбированных газов и т. п. [3].

Следует отметить и тот факт, что в высокохромистых сталях ферритного класса, применяемых в технологических трубопроводах на АЭС, вредными оказываются образованные при сварке нерасплавляемые окиси хрома и значительный рост зерна, а также появление тепловой хрупкости вследствие образования σ -фазы. Естественно, что в сварных конструкциях, которые после сварки не могут быть закалены, неизбежно

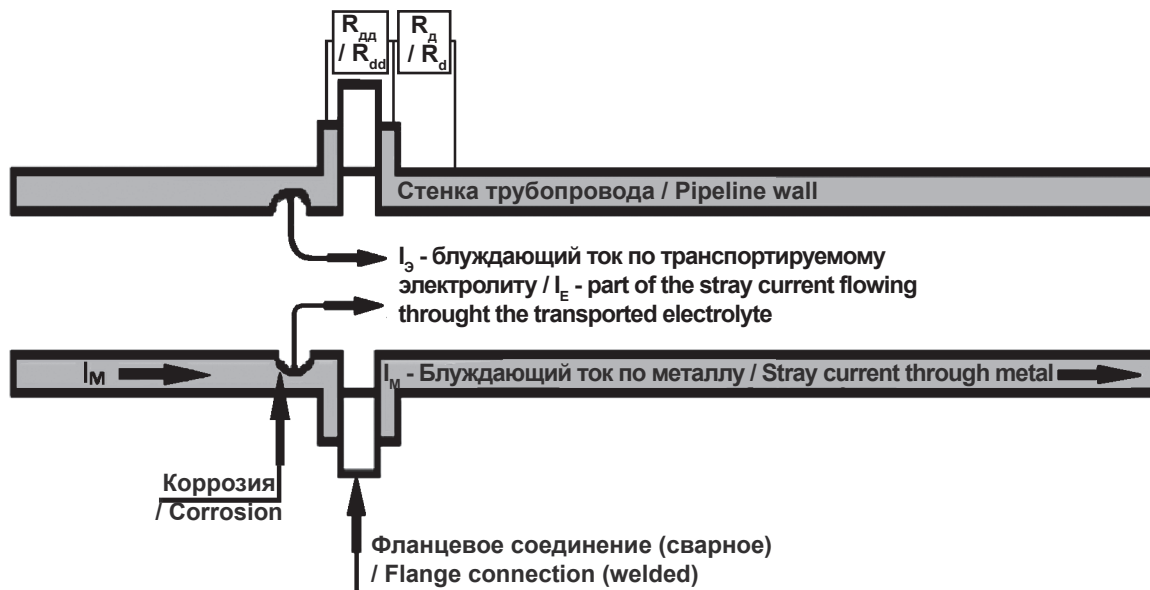


Рис. 3. Влияние блуждающего тока, текущего по металлическому трубопроводу, на коррозию внутренней стенки вблизи фланцевого соединения (сварного): I_M – часть блуждающего тока, идущего по стенке трубопровода; I_E – часть блуждающего тока, идущего по транспортируемому электролиту; R_d – собственное активное сопротивление деталей; $R_{дд}$ – контактное сопротивление между деталями

Fig. 3. Influence of the stray current flowing through a metal pipeline on the corrosion of the inner wall near the flange connection (welded): I_M – part of the stray current flowing along the pipeline wall; I_E – part of the stray current flowing through the transported electrolyte; R_d – intrinsic active resistance of the parts; $R_{дд}$ – contact resistance between the parts

появляются зоны с температурным отпуском при медленном охлаждении с высоких температур. Эти зоны длительного воздействия высоких температур (свыше 700 °С) ослабляют коррозионную стойкость свариваемых металлов, вызывая межкристаллитную коррозию. При этом разрушение материала может распространяться на большую глубину и сопровождаться снижением механической прочности и изменением его свойств, в том числе электрической проводимости.

Для фланцевых соединений такие дефекты, как выбоины, ямки, дефекты уплотнителей, проблемы с прокладками, износ крепежных болтов приводят к увеличению электрического сопротивления проводника блуждающего тока – металлической стенки трубопровода [3]. В свою очередь, увеличение электросопротивления металлического трубопровода вызывает повышенный выход части БТ из внутренней стенки в транспортируемый электролит, что приводит к коррозионным разрушениям так же, как и в случае с повышенным контактным сопротивлением сварного соединения.

Сопротивление любого проводника на единицу длины равно ρ/A (где ρ – удельное сопротивление, A – площадь поперечного сечения); отношение тока, идущего по металлической трубе, к току, идущему через электролит (воду), равно (2):

$$\frac{\rho_M / A_M}{\rho_B / A_B} = \frac{\rho_M \cdot A_B}{\rho_B \cdot A_M}, \quad (2)$$

где индексы «М» и «В» обозначают металл и воду [4].

Соответственно, для пресной воды соотношение сопротивлений воды и металла будет: для чистого железа $\rho = 9,579 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, для хромо-никелевого кремнистого сплава $\rho = 1,5 \cdot 10^{-6} \dots 7 \cdot 10^{-6}$ Ом·м (см. табл. 1).

Для пресной воды $\rho = 10^3 \dots 10^4$ Ом·м.

Для морской воды $\rho = 3 \cdot 10^{-1}$ Ом·м.

Если принять, что площадь сечения проводника-электролита в 10 раз ($A_B/A_M=10$) больше сечения трубопровода, например, из чистого железа то, соответственно, соотношение сопротивлений проводников металла и электролита будет (3, 4):

$$\text{для пресной воды } \frac{\rho_M \cdot A_B}{\rho_B \cdot A_M} = 9,6 \cdot 10^{-10}, \quad (3)$$

$$\text{для морской воды } \frac{\rho_M \cdot A_B}{\rho_B \cdot A_M} = 3,2 \cdot 10^{-6}. \quad (4)$$

Для хромо-никелевого сплава соотношение сопротивлений проводников металла и электролита будет (5, 6):

$$\text{для пресной воды } \frac{\rho_M \cdot A_B}{\rho_B \cdot A_M} = 1,5 \cdot 10^{-8}, \quad (5)$$

$$\text{для морской воды } \frac{\rho_M \cdot A_B}{\rho_B \cdot A_M} = 5 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Из этого следует, что блуждающий ток, в основном, будет идти по металлическому проводнику стенки трубопровода, а не по проводнику электролита (воды). При этом небольшой ток, выходящий из стенки трубы «чистого» железа в воду, вызывает незначительную коррозию внутренней стенки. Однако для хромо-никелевого сплава разветвленная часть тока по электролиту значительно увеличивается, по сравнению с чистым железом (высокоуглеродистой сталью), особенно для морской воды, в местах, где токи выходят из трубы в электролит (рис. 3), там, где проводимость металлической стенки за счет контактных сопротивлений значительно уменьшается в узлах сочленения трубопроводных секций. Соответственно, значения разветвленных токов I_M и I_B могут сближаться, коррозия внутренней стенки становится существенной. Подобные рассуждения имеют место и для коррозии внешней стенки, если в местах сочленения ток из трубы выходит в окружающий грунтовый электролит или морскую (речную) воду.

Следует отметить подверженность трубопроводов на АЭС упругим деформациям, связанным со сложным нагружением из-за воздействия внешних механических нагрузок, агрессивных сред, высокотемпературного нагрева и радиационного облучения, что влияет на конечную величину общего сопротивления $R_{об}$ на подверженных механическому воздействию трубопроводных участках.

Таблица 1. Электрическое сопротивление для железа, чугуна и некоторых нержавеющих сплавов

Table 1. Electrical resistance for iron, cast iron and some stainless alloys

Материал / Material	Сопротивление (Ом·м) / Resistance (Ohm·m)
Железо чистое / Pure iron	$9,579 \cdot 10^{-8}$
Низкоуглеродистый белый чугун / Low-carbon white cast iron	$5,300 \cdot 10^{-7}$
Мартенситный хромо-никелевый сплав / Martensitic chromium-nickel alloy	$8,000 \cdot 10^{-7}$
Высококремнистый чугун / High-silicon cast iron	$5,000 \cdot 10^{-7}$
Железоникелевые сплавы / Iron-nickel alloys	$1,4 \cdot 10^{-6} \dots 1,7 \cdot 10^{-6}$
Хромо-никелевый кремнистый сплав / Chromium-nickel silicon alloy	$1,5 \cdot 10^{-6} \dots 1,7 \cdot 10^{-6}$
Алюминиево-железные сплавы / Aluminum-iron alloys	$2,400 \cdot 10^{-6}$
Кремнистый чугун / Silicon cast iron	$5,8 \cdot 10^{-7} \dots 8,7 \cdot 10^{-7}$
Никель-железные сплавы / Nickel-iron alloys	$1,020 \cdot 10^{-6}$
Углеродистые и низколегированные стали AISI / Carbon and low-alloy steels AISI	
1008 (отожженная / annealed)	$1,460 \cdot 10^{-7}$
1010	$1,430 \cdot 10^{-7}$
1015 (отожженная / annealed)	$1,590 \cdot 10^{-7}$

В табл. 1 приведены значения удельных сопротивлений некоторых конструкционных материалов, взятые для расчетов соотношений сопротивлений проводников металла и электролита в выражениях (2), (3), (4), (5), (6).

На атомных электростанциях в основном применяют бесшовные трубы – холоднотянутые и горячекатаные, для вспомогательных трубопроводов – сварные. Марки стали для труб, по которым транспортируют коррозионно-неагрессивные среды, зависят от температуры среды. При температуре до 450 °С используют углеродистые стали 10 и 20. В интервале температуры 450...570 ° – стали перлитного класса, легированные хромом 0,5...2,0%, молибденом 0,3...1,0% и ванадием 0,2...0,4%; наиболее распространены стали 12Х1МФ и 15ХМ1Ф.

Значительное распространение в

атомной энергетике получили стали типа ОХ18Н10Т, обладающие наиболее высокой общей коррозионной стойкостью, что важно для поддержания высокой чистоты воды реакторного контура, а также при транспортировке коррозионно-агрессивных сред, например, в системах дезактивации. Для реакторного контура широко используется сталь 1Х18Н9Т. Так, для ВВЭР-440 трубопроводы главного циркуляционного контура диаметром 550 мм выполняли из стали 1Х18Н10Т.

В табл. 2 приведены значения удельных сопротивлений двух основных типов нержавеющих сталей, реально используемых в качестве конструкционных материалов применительно к АЭС при соответствующих температурах эксплуатации.

Для выбора удельного электрического

Таблица 2. Удельное электросопротивление (ρ , нОм·м) при температуре испытаний, °C
Table 2. Specific electrical resistance (ρ , nOhm·m) at test temperature, °C

$T, ^\circ\text{C}$ Сталь / Steel	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
12X1МФ	230	278	343	430	532	647	775	926	1087	1130
08X18Н10Т (0X18Н10Т, ЭИ 914)	725	792	861	920	976	1028	1075	1117	—	—

сопротивления различных марок сталей и сплавов по таблице при указанных температурах использованы справочники [5, 6].

Очевидно, что значения удельных электросопротивлений основных типов нержавеющих сталей, реально используемых в качестве конструкционных материалов применительно к АЭС, в табл. 2 соответствует значениям хромо-никелевых кремнистых сплавов в табл. 1, взятых для расчетов (2), (3), (4), (5), (6) для температур эксплуатации от 500 °C.

Методология

Сила блуждающих токов колеблется в различных интервалах, в зависимости от нагружения их источника. Обнаруживаются БТ регистрацией изменения потенциала корродирующей подземной (надземной) системы, по отношению к электроду сравнения, в течение 24 часов и локализацией анодных и катодных зон протяженных коммуникаций, согласно измерительной схеме рис. 2. Этот метод применим для наружных технологических трубопроводов: магистральных циркуляционных водопроводов, сантехнических трубопроводов (отопление, водопровод, канализация), газопроводов, мазутопроводов и т.д. [7]. Очевидно, что для регистрации потенциала надземных трубопроводов, смонтированных внутри зданий, сооруженных на неподвижных или подвижных опорах, балках, эстакадах такие контактные измерения, практически не применимы, по причине отсутствия возможности установки в грунт электродов сравнения, согласно методу рис. 2.

Для решения проблемы измерения силы и оценки опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах АЭС на

надземных участках, смонтированных внутри зданий, авторы статьи предлагают реализовать «Способ бесконтактного измерения токов коррозионных гальванических пар в металлических трубопроводах» [8].

Суть способа (см. рис. 4) заключается в использовании феррозондового преобразователя магнитного поля токов трубопровода с одноэлементным, замкнутым вокруг трубопровода, сердечником кольцевого типа, взаимодействующего с токами трубопровода. Как известно, феррозонд чувствителен к величине и направлению внешнего магнитного поля. Благодаря этому, он может использоваться для измерения как компонента напряженности магнитного поля, так и модуля полного вектора напряженности магнитного поля (при ориентировке оси сердечника феррозонда по магнитному полю).

Преимущество предлагаемого способа по сравнению со способом, представленном на рис. 2, состоит в следующем:

1. За счет отсутствия контакта данный способ измерения БТ является универсальным как для подземных, так и надземных трубопроводов.

2. Не требуется установка в почву электродов сравнения.

3. Позволяет регистрировать и устанавливать источники происхождения:

- а) значительных по величине БТ, слабых токов БТ;
- б) слабых токов коррозионных гальванических пар в металлических трубопроводах.

Вдоль трубопровода устанавливаются феррозондовые преобразователи, по одному на каждом контролируемом участке длиной 500...1000 м, согласно рис. 4.

По пункту 3 а). Если БТ на контролируемом участке нет, то на контактах измеритель-

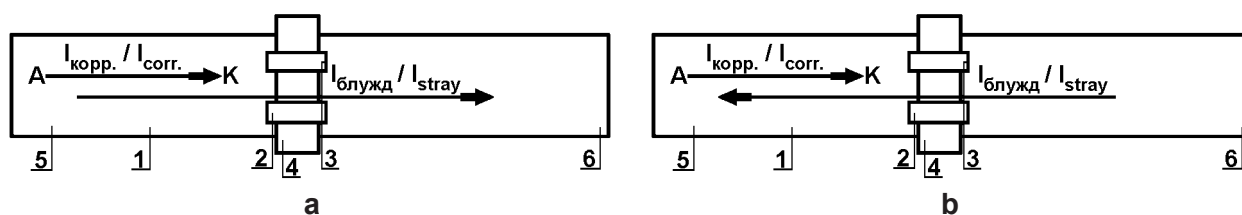


Рис. 4. Способ бесконтактного измерения феррозондовым преобразователем блуждающих токов и токов коррозионных гальванических пар в металлических трубопроводах: 1 – металлический трубопровод, 2 – катушка измерительная, 3 – катушка возбуждения, 4 – сердечник феррозондового преобразователя, 5 – начало контролируемого участка, 6 – конец контролируемого участка, А и К соответственно анод, катод коррозионной гальванической пары с коррозионным током i_k

Fig. 4. Method of non-contact measurement of stray currents and currents of corrosive galvanic vapors in metal pipelines by a ferrosonde converter: 1 – metal pipeline, 2 – measuring coil, 3 – excitation coil, 4 – core of the ferrosonde converter, 5 – beginning of the controlled section, 6 – the end of the controlled section, A and K, respectively, are the anode and cathode of a corrosive galvanic pair with a corrosive current i_k

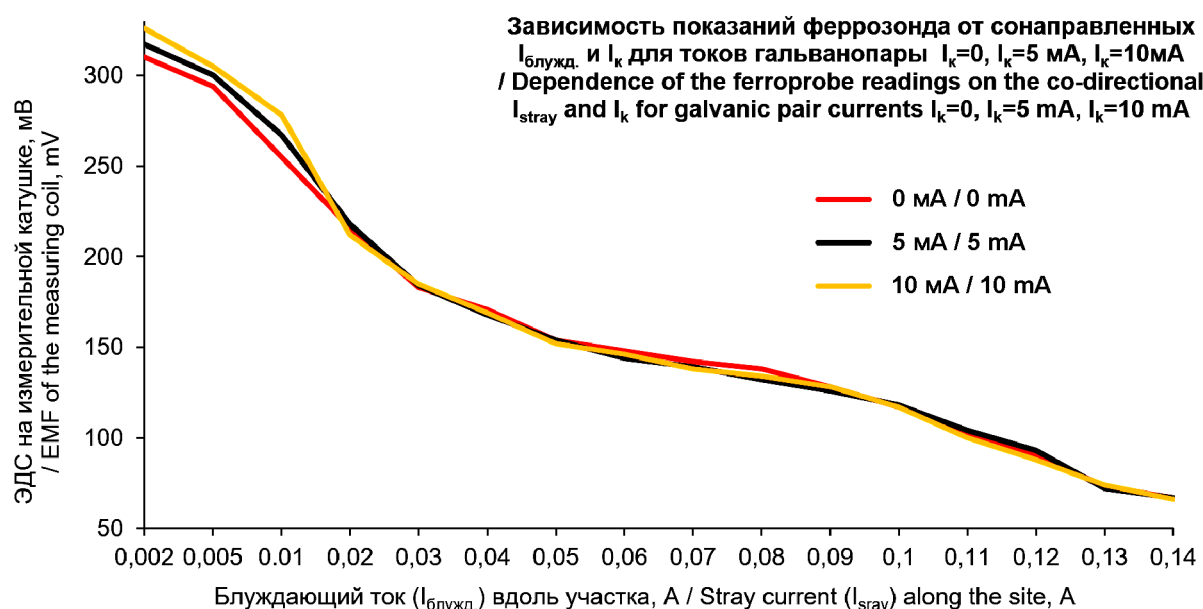


Рис. 5. Графики зависимостей измеряемой электродвижущей силы (ЭДС) на измерительной катушке феррозондового преобразователя (сонаправленные токи)

Fig. 5. Graphs of the dependences of the measured electromotive force (EMF) on the measuring coil of the ferrosonde converter (co-directional currents)

ной катушки электродвижущая сила (ЭДС) будет равна нулю (на фоне уровня шумов). Если БТ есть, то взаимодействие собственного магнитного поля феррозонда с магнитным полем БТ контролируемого трубопровода вызывает изменение напряженности и градиента результирующего магнитного поля и, как следствие, значительное изменение ЭДС в измерительной катушке (изменение амплитуды, формы, частоты, гармоник и т. д.). По

этим изменениям и сравнением их с показаниями феррозондов смежных контролируемых участков осуществляется локализация участков воздействия, оценка опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах АЭС и установление источников их происхождения.

По пункту 3 б). Измерение слабых токов коррозионных гальванических пар в металлических трубопроводах, ввиду большого

объема технических сведений, прямо не связанных с темой данной статьи, авторы предлагают рассмотреть только в виде алгоритма контроля на примере графиков *рис. 5* и *рис. 6*. При необходимости получения более детальной информации обратиться к источнику [6].

На *рис. 5* приведены графики характерных зависимостей измеряемой электродвижущей силы (ЭДС) на измерительной катушке феррозондового преобразователя магнитного поля токов трубопровода с одноэлементным, замкнутым вокруг трубопровода, сердечником кольцевого типа от величины блуждающего тока $I_{\text{блуждающ.}}$, протекающего вдоль контролируемого участка трубопровода, взаимодействующего с сонаправленными БТ коррозионными токами гальванических пар $I_{\text{к}}$ ($I_{\text{коррозия}}$).

На *рис. 6* приведены графики характерных зависимостей измеряемой электродвижущей силы (ЭДС) на измерительной катушке феррозондового преобразователя магнитного поля токов трубопровода с одноэлементным замкнутым вокруг трубопровода сердечником кольцевого типа от величины блуждающего тока $I_{\text{блуждающ.}}$, протекающего вдоль контролируемого участка трубопровода в противоположном направлении относи-

тельно токов гальванических пар $I_{\text{к}}$.

При этом по величине значений измеряемой ЭДС от протекающего вдоль контролируемого участка трубопровода БТ без взаимодействия с токами коррозионных гальванических пар можно определить на *рис. 5* и *рис. 6* направление БТ и тока коррозионных гальванических пар, токовую характеристику коррозионной опасности, а по форме изменения кривых (спадающие, нарастающие) на графиках *рис. 5* и *рис. 6* можно определить направление блуждающего тока и наличие (отсутствие) коррозионных гальванических пар и их направление, по отношению к направлению БТ вдоль контролируемого участка трубопровода.

Заключение

Предложенный способ бесконтактного измерения токов в металлических трубопроводах предназначен для локализации участков воздействия, оценке опасностей блуждающих токов на технологических трубопроводах АЭС и установление источника происхождения этих токов. Возможность бесконтактным способом контролировать БТ имеет существенное значение для безаварийной эксплуатации трубопроводных

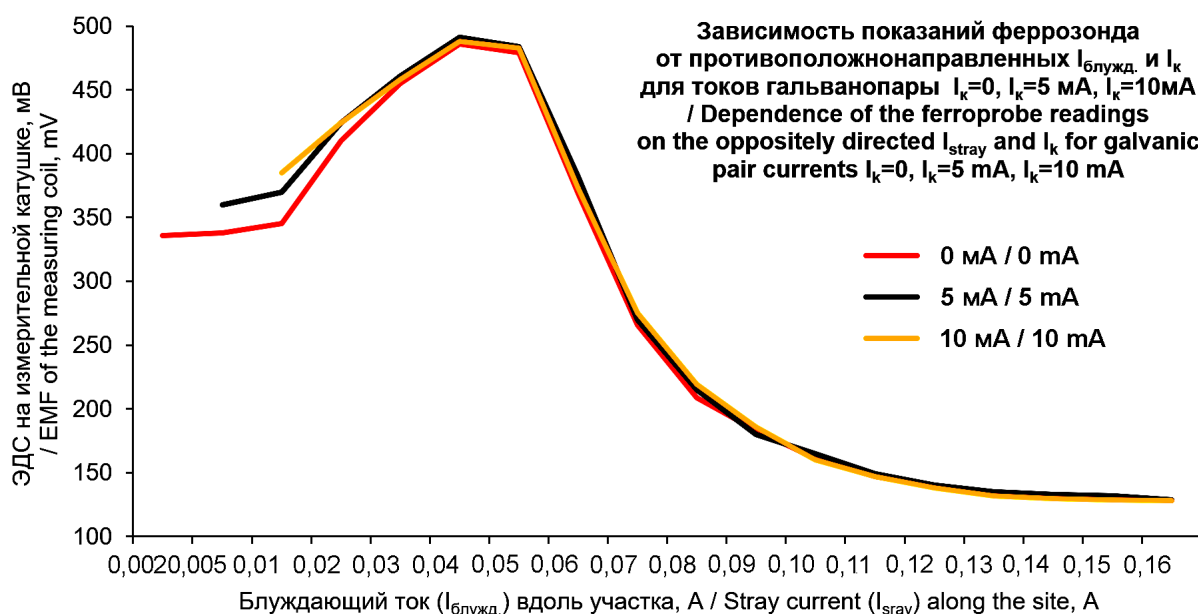


Рис. 6. Графики зависимостей измеряемой ЭДС на измерительной катушке феррозондового преобразователя (противоположно направленные токи)

Fig. 6. Graphs of the dependences of the measured electromotive force (EMF) on the measuring coil of the ferrosonde converter (oppositely directed currents)

систем на АЭС. Это связано с тем, что трубопроводы АЭС имеют сложную пространственную конфигурацию, большей частью проложены надземным способом, с креплением к несущим строительным конструкциям с помощью опор, при транспортировке среды с температурой $>45\text{ }^{\circ}\text{C}$ покрыты тепловой изоляцией, при этом общая протяжённость трубопроводных систем на одной электростанции может достигать нескольких километров. Эти факторы делают практически невозможным контроль наличия БТ классическим контактным способом, измерением потенциалов между установленными медно-сульфатными электродами сравнения на поверхности грунта (рис. 2) и трубопроводом по показаниям вольтметра через каждые 10 с в течение 10 минут в каждой точке.

Применение способа бесконтактного измерения токов в металлических трубопроводах позволит увеличить срок службы металлических трубопроводов, снизить стоимость их обслуживания.

Литература

1. Александров Ю.В. Коррозия газонефтепроводов. Электрохимические методы защиты. – СПб.: Недра, 2011. 420 с.
2. ГОСТ 9.602-2016 «Единая система защиты от коррозии и старения». – М.: Стандартинформ, 2016.
3. Катаев Р.Ф., Милютин В.С., Близник М.Г. Теория и технология контактной сварки. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – 144 с.
4. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
5. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
6. Машиностроение. Энциклопедия. Т.

II–3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / Под общей редакцией И. Н. Фридляндера. – М.: Машиностроение, 2001, – 880 с.

7. СТО НОСТРОЙ 2.23.83-2012 Объекты использования атомной энергии. Монтаж технологических трубопроводов на АЭС. Основные требования. Дата актуализации: 01.01.2021.

8. Патент № 2828753 РФ. Способ бесконтактного измерения токов коррозионных гальванических пар в металлических трубопроводах / Бойко С.И., Дрындрозжик Д.Э. Заявл. 02.04.2024, опубл. 17.10.2024.

References

1. Alexandrov, Y. V. (2011). *Corrosion of gas and oil pipelines. Electrochemical methods of protection*. St. Petersburg: Nedra Publ.
2. Unified system of protection against corrosion and aging. (2016). GOST 9.602-2016. Moscow: Standartinform.
3. Kataev, R. F., Milyutin, V. S. & Bliznik, M. G. (2015). *Theory and technology of contact welding*. Yekaterinburg: Publishing House of the Ural University.
4. Uhlig, G. G., Revie, R. W. (1989). *Corrosion and its control. Introduction to corrosion science and technology*. Leningrad: Chemistry.
5. Zubchenko, A. S., Koloskov, M. M., Kashirskiy, Yu.V. and others. (2003). *Steel and alloy gradebook*. Moscow: Mashinostroenie.
6. Friedlander, I. N. (Eds.) (2001). *Mechanical engineering. Non-ferrous metals and alloys. Composite metal materials. Encyclopedia, II(3)*. Moscow: Mashinostroenie.
7. STO NOSTROY 2.23.83-2012. *Nuclear Power Facilities. Installation of Process Pipelines at Nuclear Power Plants*. Basic Requirements. Date of update: 01.01.2021.
8. Patent of the Russian Federation No. 2828753. Method for contactless measurement of currents of corrosion galvanic pairs in metal pipelines / Boyko, S. I., Dryndrozhih, D. E. Claimed 02.04.2024, published 17.10.2024.

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

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



ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

Тип статьи: научная, оригинальная

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-4>

Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного аминосодержащего электролита

М.А. Шелухин[✉], А.Р. Хохряков, М.А. Подшибнев,
Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, А.А. Абрашов, Т.А. Ваграмян

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

e-mail: shelukhin.m.a@muctr.ru

Аннотация. В работе предложена методика синтеза аминосодержащего соединения из полиамина (ПА-10) и соединения оксиранового ряда (М-10), способного образовывать с ионами Ni^{2+} прочные, стабильные в щелочной среде комплексы.

Исследовано влияние соотношения исходных мономеров для синтеза комплексообразующего компонента щелочного электролита для процесса электроосаждения сплава цинк-никель, а также мольного соотношения Ni^{2+} и комплексообразующего компонента (ПА-10М_{1,5}) в растворе на содержание Ni в сплаве и внешний вид получаемых покрытий.

Установлено, что оптимальным для синтеза комплексообразующего компонента электролита ПА-10_{М_{1,5}} является мольное соотношение исходных мономеров ([ПА-10]:[М-10]), равное 1,5:1, а наиболее перспективным с технологической точки зрения является раствор на основе ПА-10М_{1,5} с мольным соотношением ионов никеля к комплексообразующему компоненту в электролите 1:2.

Разработан щелочной электролит для электроосаждения защитных покрытий сплавом цинк-никель, содержащий (г/л): Zn^{2+} – 9; Ni^{2+} – 3,5; $NaOH$ – 112,5; ПА-10_{М_{1,5}} – 31,3, позволяющий осаждать на стальную поверхность покрытия сплавом цинк-никель, содержащие 12...14 %_{масс.} никеля, при катодной плотности тока 0,5...5,0 А/дм², $t = 22...40$ °С и механическом перемешивании. Определена коррозионная стойкость и защитная способность полученных покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав цинк-никель, Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, гальванотехника, обработка поверхности, защитные покрытия, цинк-никелевое покрытие

Для цитирования: Шелухин М.А., Хохряков А.Р., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного аминосодержащего электролита // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 40-55. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-4>

Статья получена 12.02.2025. Принята к публикации 27.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

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.

Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy from Alkaline Amine-containing Electrolyte

Mikhail A. Shelukhin[✉], Andrey R. Khokhryakov, Mikhail A. Podshibnev,
Nelya S. Grigoryan, Naum A. Asnis, Aleksey A. Abrashov, Tigran A. Vagramyan

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

e-mail: shelukhin.m.a@muctr.ru

Abstract. This work proposes a method for synthesizing an amine-containing compound from polyamine (PA-10) and an oxirane series compound (M-10) capable of forming strong, alkaline-stable complexes with Ni^{2+} ions. The effect of the ratio of the initial monomers for synthesizing the complexing component of the alkaline electrolyte for the process of electrodeposition of zinc-nickel alloy, as well as the molar ratio of Ni^{2+} and the

complexing component (PA-10_{M1.5}) in the solution on the Ni content in the alloy and the appearance of the resulting coatings was studied.

It was established that the optimal molar ratio of the initial monomers ([PA-10]:[M-10]) for the synthesis of the complexing component of the PA-10_{M1.5} electrolyte is 1.5:1, and the most promising from the technological point of view is a solution based on PA-10_{M1.5} with a molar ratio of nickel ions to the complexing component in the electrolyte of 1:2.

An alkaline electrolyte has been developed for the electrodeposition of protective coatings with a zinc-nickel alloy containing (g/l): $Zn^{2+} - 9$; $Ni^{2+} - 3.5$; $NaOH - 112.5$; PA-10_{M1.5} – 31.3, which allows deposition of zinc-nickel alloy coatings containing 12...14 %_{wt} nickel on a steel surface at a cathodic current density of 0.5...5.0 A/dm², $t = 22...40$ °C and mechanical stirring. The corrosion resistance and protective capacity of the obtained coatings were determined.

Keywords: electroplating, zinc-nickel alloy, Zn-Ni, alkaline electrolyte, corrosion protection, electroplating, surface treatment, protective coatings, zinc-nickel coating

For citation: Shelukhin, M. A., Khokhryakov, A. R., Podshibnev, M. A., Grigoryan, N. S., Asnis, N. A., Abrashov, A. A. & Vagramyan, T. A. (2025). Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy from Alkaline Amine-containing Electrolyte. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 40-55. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-4>

Received February 12, 2025. Accepted for publication April 27, 2025. Published June 01, 2025.

Conflict of interest. Aleksey 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

Во многих отраслях промышленности для защиты от коррозии стальных конструкций применяют цинковые покрытия [1]. Из литературных источников известно, что легирование цинковых покрытий металлами подгруппы железа (такими как *Ni*, *Co*) значительно повышает их коррозионную стойкость за счет смещения потенциала в более положительную область [2].

Покрyтия сплавом цинк–никель обладают рядом преимуществ перед цинковыми покрытиями:

- они не подвержены контактной коррозии при соприкосновении с алюминиевыми сплавами и устойчивы во многих гидравлических жидкостях [3];
- благодаря легированию никелем, они сохраняют декоративный внешний вид дольше, так как никель способствует образованию на поверхности пассивной пленки [4];
- цинк–никелевые покрытия сохраняют свои защитные свойства при более высоких температурах (100...160 °C) по сравнению с покрытиями из чистого цинка [4-6].

Кроме того, покрытия сплавом Zn-Ni в значительной мере превосходят цинковые покрытия не только по защитным свойствам, но и по физико-механическим характеристикам [7], что определяет их широкое применение в автомобильной [7-11], аэрокосмической [10] и авиационной [8, 9] отраслях промышленности.

Наиболее высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью по отношению к стали обладают покрытия с содержанием никеля в пределах от 12 до 14 %_{масс.} [12]. При меньшем содержании никеля (менее 12 %_{масс.}), коррозионная стойкость покрытия ненамного выше, чем у цинкового и не обеспечивает надлежащей защиты в солевых средах. С другой стороны, при более высоком содержании никеля (более 14 %_{масс.}), покрытие теряет способность к электрохимической защите стальной основы, обеспечивая лишь ее механическую защиту [12].

В литературе описано большое количество составов кислых и щелочных электролитов для осаждения цинк-никелевых покрытий [13]. Основными недостаткам кислых электролитов являются существенная зависимость состава сплава от катодной плотности тока, а также низкая рассеивающая способность. Щелочные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, а следовательно, постоянством состава осаждаемого покрытия в широком диапазоне катодных плотностей тока, что особенно важно при их нанесении на поверхность сложнопрофилированных изделий.

Наибольший интерес для электроосаждения сплава цинк-никель представляют комплексные щелочные электролиты на основе полиаминов, образующих прочный, стабильный в щелочной среде комплекс с ионами никеля [14].

До последнего времени на предприятиях российского промышленного сектора применялись зарубежные технологии на базе растворов, содержащих в своем составе аминоксодержащие алифатические соединения, поскольку отечественных технологий осаждения цинк-никелевых покрытий, удовлетворяющих современным требованиям по технологичности и свойствам осаждающихся покрытий, не существует. В настоящее время, в связи со сложившейся геополитической обстановкой, появился высокий спрос на отечественные технологии электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель.

Таким образом, разработка щелочного электролита для получения коррозионно-стойких защитно-декоративных цинк-никелевых покрытий с содержанием 12...14 %_{масс.} никеля является актуальной научно-технической задачей.

Методика экспериментов

В качестве основы для нанесения гальванических покрытий сплавом цинк-никель использовалась углеродистая конструкционная сталь марки 08пс. Химическое обезжиривание образцов размерами 25×20×0,8 мм проводили в растворе, содержащем (г/л): $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ – 16,8; Na_2CO_3 – 10; $NaOH$ – 30; $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ – 18,5; ПАВ – 15 при 80 °С в течение 10 мин. Для травления поверхности образцов использовали раствор, содержащий (г/л): HCl – 250; уротропин – 50 при 18...25 °С в течение 2 мин. Электрохимическое обезжиривание проводили в растворе, содержащем (г/л): $NaOH$ – 50; Na_2CO_3 – 25; $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ – 46,3 при 40 °С, плотности переменного тока 5 А/дм² в течение 5 мин. Для активации поверхности образцов использовали раствор 10% H_2SO_4 при 18...25 °С в течение 2 мин [15]. Между стадиями подготовки поверхности осуществлялась двухстадийная промывка сначала в водопроводной, а после – в дистиллированной воде. После осаждения образцы с покрытием высушивались потоком горячего воздуха.

Для исследования состава партий ПС навеску пробы массой 3...5 мг обрабатывали смесью 0,25 мл ацетонитрила и 0,25 мл трифторуксусного ангидрида, раствор выдерживали 5 часов и удаляли дериватизи-

рующий реагент в потоке воздуха при 50 °С. Остаток растворяли в 3 мл сухого ацетонитрила и анализировали.

Регистрацию хроматограмм проводили в режиме сканирования по полному ионному току. Идентификация выявленных компонентов проводилась по масс-спектрам путем анализа фрагментации и при сопоставлении последних с библиотечными спектрами (NIST'17) с учетом хроматографических параметров удерживания.

Вещества, зарегистрированные на хроматограмме «холостой» пробы – ацетонитрила, использованного для приготовления пробы, при обработке результатов не учитывали.

Для исследования состава партий ПС методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье спектрометре регистрировали ИК-спектры в тонкой пленке на пластине бромида калия. Классификацию соединений проводили по характерным колебаниям функциональных групп, оценку количественного состава и идентификацию компонентов проводили по бескалибровочной модели с использованием спектральных баз данных в программе OMNICSpectra.

Для синтеза комплексообразующего компонента электролита для осаждения сплава цинк-никель и приготовления растворов в работе применялись химические реактивы квалификации не ниже «ч» и дистиллированная вода.

Синтез комплексообразующего компонента электролита для осаждения сплава цинк-никель (ПА-10м) осуществляли следующим образом: в реактор вводили необходимое количество дистиллированной воды, включали перемешивающее устройство и порциями попеременно (начиная с ПА-10) вводили расчетное количество исходных мономеров, которыми являлись ПА-10, представляющий собой полиамин с молекулярной массой, не превышающей 1000 единиц (индивидуальное соединение), и М-10, представляющий собой вещество оксианового ряда. Введение каждой порции исходных мономеров сопровождалось увеличением температуры реакционной смеси, новую порцию исходных мономеров вводили после того, как температура реакционной смеси снижалась до 60 °С. В случае чрезмерного увеличения вязкости в реакци-

онную смесь добавляли небольшое количество дистиллированной воды. Полученный продукт синтеза оставляли до полного завершения реакции при температуре 18...25 °С на 24...48 ч. Косвенным признаком того, что в результате реакции образовалось новое, более высокомолекулярное соединение, являлось значительное увеличение вязкости продукта реакции, по сравнению с исходными мономерами.

Электролит для осаждения сплава цинк-никель готовили следующим образом: ZnO и $NaOH$ в весовом соотношении $\approx 1:10$ смешивали в сухом виде, затем растворяли в дистиллированной воде ($\approx 3/5$ от общего объема), после полного растворения компонентов раствор остужали до температуры 18...25 °С. В отдельной порции дистиллированной воды ($\approx 1/10$ от общего объема) растворяли расчетное количество $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; также в отдельной порции дистиллированной воды ($\approx 1/5$ часть от общего объема) растворяли расчетное количество синтезированного комплексобразующего компонента. При перемешивании раствор $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ приливали в раствор комплексобразующего компонента. Образовавшийся раствор аминного комплекса никеля при интенсивном перемешивании приливали в приготовленный цинкатный раствор, после чего доводили объём до расчетного дистиллированной водой.

Для измерения pH раствора использовали pH -метр Apera PH241SA (Китай) с pH -электродом для концентрированных щелочных растворов марки Swiss LabSen 841 (Китай).

Экспресс оценку зависимости внешнего вида осаждающихся покрытий от катодной плотности тока производили при помощи угловой ячейки Хулла. В качестве катодов использовались стальные пластины размером 100×70×0,8 мм, в качестве анода – никелевая пластина.

Содержание никеля в покрытии определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX 7000 (Япония). Для этого измеряли энергию и интенсивность вторичного флуоресцентного излучения, возникающего при облучении поверхности покрытия рентге-

новскими излучением.

Выход по току сплава определяли при помощи медного кулонометра и рассчитывали по формуле (1):

$$BT = \frac{\Delta m_{alloy} \cdot q_{Cu}}{\Delta m_{Cu} \cdot q_{alloy}}, \quad (1)$$

где q_{Cu} , q_{alloy} – электрохимические эквиваленты меди и сплава соответственно, г/(А·ч); Δm_{Cu} , Δm_{alloy} – привесы катода кулонометра и образца соответственно, г.

Время, необходимое для электроосаждения сплава $Zn-Ni$ заданной толщины, рассчитывали по формуле (2):

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho_{alloy} \cdot 0,6}{i_k \cdot q_{alloy} \cdot BT}, \quad (2)$$

где δ – толщина покрытия, мкм;

ρ_{alloy} – плотность сплава, г/см³;

i_k – катодная плотность тока, А/дм²;

q_{alloy} – электрохимический эквивалент сплава, г/А·ч;

BT – выход по току сплава, %.

Плотность сплава и электрохимический эквивалент сплава рассчитывали по формулам (3, 4):

$$\rho_{alloy} = \frac{\rho_{Zn} \cdot \rho_{Ni}}{\rho_{Zn} \cdot N_{Ni} + \rho_{Ni} \cdot N_{Zn}}, \quad (3)$$

$$q_{alloy} = \frac{q_{Zn} \cdot q_{Ni}}{q_{Zn} \cdot N_{Ni} + q_{Ni} \cdot N_{Zn}}, \quad (4)$$

где N_{Zn} , N_{Ni} – массовые доли цинка и никеля в сплаве соответственно.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N (Нидерланды) в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 5,0 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали стальные образцы с Zn и $Zn-Ni$ покрытием. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, а их значения пересчитывали в нормальную водородную шкалу.

Для определения значений коррозионного потенциала $E_{корр}$ и плотности коррозионного тока $i_{корр}$ использовали метод тафелевской экстраполяции [16,17]. Значения $E_{корр}$ и $i_{корр}$ определяли по координатам точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафелевских участков вольтамперограмм.

Коррозионные испытания производили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии со стандартом ASTM B117. 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, влажность 95...100%. Осмотр образцов производили 3 раза в сутки для фиксации появления первых очагов коррозии.

Результаты и их обсуждение

Описанный в работе [18] щелочной раствор, позволяющий получать покрытия сплавом цинк-никель в широком диапазоне катодных плотностей тока (0,2...5,0 А/дм²), обладает существенным недостатком, который делает невозможным его внедрение в промышленность, а именно – отсутствует воспроизводимость результатов процесса электроосаждения ввиду существенного различия соотношения компонентов, входящих в состав товарного продукта (ПС), используемого для комплексования ионов Ni^{2+} . Этот факт, по всей видимости, связан со сложностями соблюдения параметров процесса синтеза ПС или непостоянством состава исходного сырья.

В качестве базового раствора был выбран электролит с комплексобразующим компонентом на основе органического аминоксодержащего соединения с молекулярной массой, не превышающей 1000 единиц, из класса линейных полиаминов ПА-10 (индивидуальное соединение) следующего состава (моль/л):

Zn^{2+} (в виде ZnO) – 0,14; NaOH – 2,81; Ni^{2+} (в виде $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 0,06; ПА-10 – 0,24...0,48.

Исследовано влияние соотношения мольных концентраций $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА-10}]$ на состав сплава и внешний вид покрытия (Пк) от катодной плотности тока (табл. 1).

Можно заметить, что с ростом мольного соотношения $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ и увеличением плотности тока, концентрация никеля в сплаве возрастает. Оптимального состава сплава удается добиться только на высоких плотностях тока. Все покрытия, полученные из данных электролитов, имеют неудовлетворительный внешний вид. Кроме того, необходимо отметить, что в растворе при мольном соотношении $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ равном 1:2 выпадает нерастворимый белый осадок, что, вероятно, связано с недостаточной концентраций лиганда для получения растворимых в щелочной среде комплексных соединений Ni^{2+} .

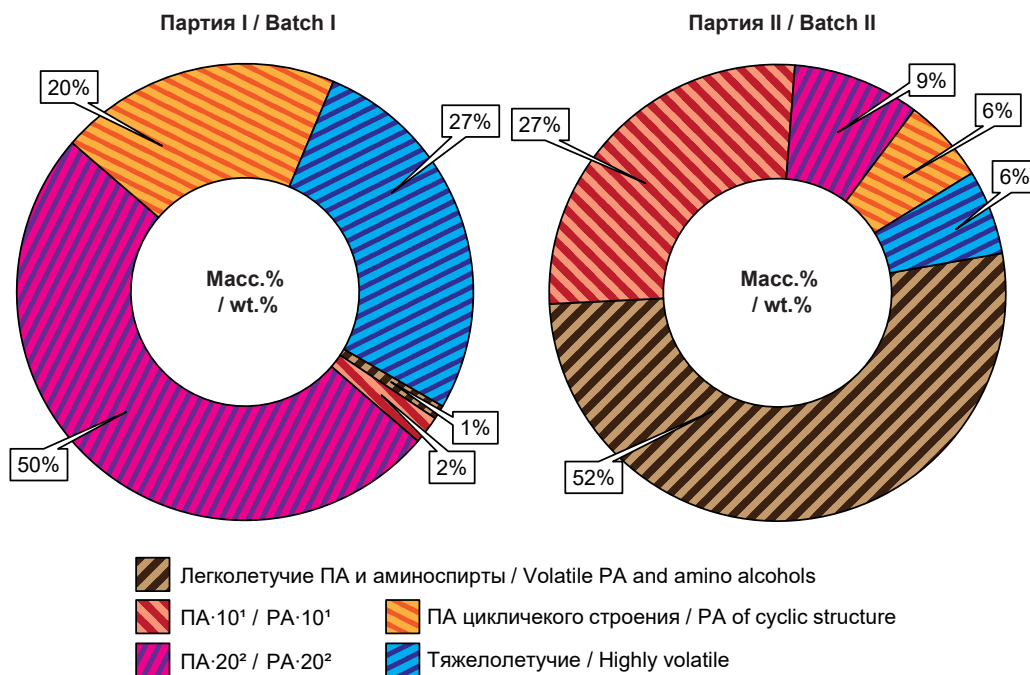
Сравнение результатов анализа, проведенного методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ХМС) двух различных партий комплексобразующего компонента электролита (ПС), представляющего собой смесь полиаминов линейного и циклического строения, а также аминоспиртов, средняя молекулярная масса которой не превышает 3000 единиц, показало существенное различие соотношения компонентов в них (рис. 1).

Состав ПС I (партия I) представлен, в основном, полиамином ПА-20, ПА цикли-

Таблица 1. Зависимость содержания Ni в сплаве (%_{масс.}) и внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ в электролите

Table 1. Dependence of Ni content in the alloy (%_{wt.}) and the appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ in the electrolyte

$[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$	$i_k, \text{A/dm}^2 / i_k, \text{A/dm}^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:4	6,7	6,4	7,8	9,5	12,4	12,6
1:8	9,9	9,2	8,6	11,5	14,0	13,7
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			



¹Органический полиамин с $M \leq 1000$ (индивидуальное соединение) / ¹Organic polyamine with $M \leq 1000$ (individual compound)
²Органический полиамин с $M \leq 2000$ (индивидуальное соединение) / ²Organic polyamine with $M \leq 1000$ (individual compound)

Рис. 1. Состав товарных партий комплексообразующего компонента ПС
Fig. 1. Composition of commercial batches of PS ligand

ческого строения и тяжелолетучими соединениями. Доля легколетучих полиаминов, аминоспиртов и полиамин ПА-10 не превышает 3 %_{масс.} В случае же ПС II (партия II) состав, главным образом, представлен гораздо более летучими соединениями. Содержание ПА-20, ПА циклического строения, а также тяжелолетучих полиаминов не превышает 21 %_{масс.}

С учетом этого факта, для увеличения молекулярной массы комплексообразующего компонента по методике, описанной выше, была проведена реакция поликонденсации полиамин с соединением оксиранового ряда (М-10). В качестве исходного полиамин для модификации комплексообразующего компонента электролита был выбран ПА-10. Косвенным признаком того, что в результате реакции образовывалось более высокомолекулярное вещество, являлось значительное увеличение вязкости продукта реакции по сравнению с исходными мономерами.

Исследованы зависимости содержания никеля в сплаве и внешнего вида Пк от катодной плотности тока. Покрyтия осаждали из электролитов, в которых, в качестве ком-

плексообразующего компонента для комплексования ионов никеля, использовались продукты реакции ПА-10 с М-10, полученные при различном соотношении мольных концентраций исходных мономеров.

Установлено, что при соотношении мольных концентраций исходных мономеров ([ПА-10]:[М-10]), равном 1:1, мольное соотношение никеля к комплексообразующему компоненту (ПА-10_{М1}), позволяющее получить стабильный электролит, равно 1:8, при уменьшении количества комплексообразующего компонента в растворе выпадает белый осадок на этапе приготовления. Можно отметить, что оптимальный состав сплава достигается в узком интервале катодных плотностей тока (здесь и далее зеленым цветом обозначена область оптимального содержания никеля в сплаве) (рис. 2, табл. 2).

Внешний вид полученных покрытий остается неудовлетворительным во всем исследованном диапазоне катодных плотностей тока, покрытия неоднородные, обладают низкой адгезией к стальной основе.

При использовании в качестве комплексообразующего компонента продукта синтеза (ПА-10_{М2}), полученного из исходных

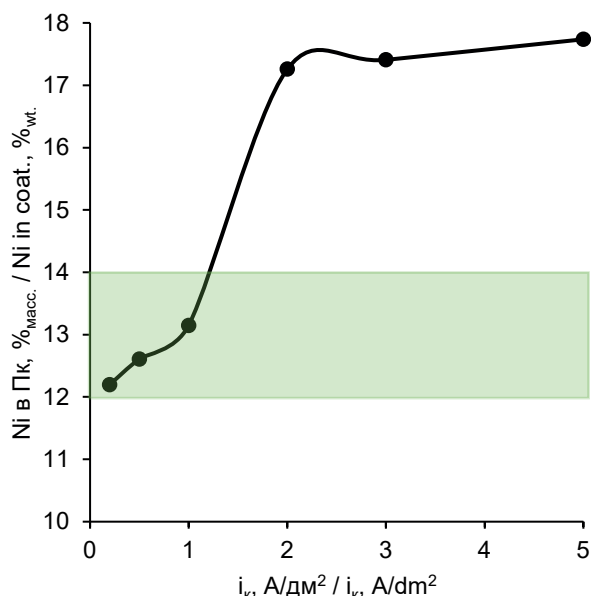


Рис. 2. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при молярном соотношении $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 в электролите

Fig. 2. Dependence of Ni content in coat. on i_k at molar ratio of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 in the electrolyte

мнономеров в соотношении их молярных концентраций, равном 2:1, была исследована зависимость содержания Ni (в % масс.) в покрытии и внешнего вида Пк при различных молярных соотношениях $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M2}]$ в электролите (рис. 3). Как видно из рис. 3, на низких плотностях тока с увеличением молярного соотношения $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M2}]$ содержание никеля в покрытии возрастает, а на высоких плотностях тока несколько уменьшается, оптимального состава сплава

удается добиться в более широком интервале плотностей тока, однако внешний вид покрытий остается неудовлетворительным (табл. 3).

С учетом полученных результатов можно предположить, что оптимального состава сплава в широком диапазоне плотностей тока можно достичь при осаждении покрытий из раствора на основе комплексообразующего компонента, синтезированного из ПА-10 и М-10, при соотношении их молярных концентраций, находящемся в диапазоне от 1:1 до 2:1.

При использовании в качестве комплексообразующего компонента продукта синтеза (ПА-10_{M1,25}), полученного из исходных мономеров в соотношении их молярных концентраций равном 1,25:1, содержание никеля в сплаве увеличивается с ростом количества комплексообразующего компонента (рис. 4), оптимального состава сплава удается достичь в электролите с молярным соотношением ионов никеля к комплексообразующему компоненту, равному 1:2, в интервале плотностей тока от 2 до 4 А/дм², что делает невозможным его использование для нанесения покрытий на изделия сложной формы. На низких катодных плотностях тока внешний вид покрытий ухудшается (табл. 4).

Увеличение молярного соотношения мономера ПА-10 к мономеру М-10 при синтезе до 1,5 и использование продукта реакции (ПА-10_{M1,5}) в качестве комплексообразующего компонента приводит к тому, что оптимальный состав сплава в

Таблица 2. Зависимость содержания Ni в сплаве и внешнего вида Пк от i_k при молярном соотношении $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 в электролите

Table 2. Dependence of Ni content in the alloy and the appearance of coat. on i_k at molar ratio of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ / $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$	$i_k, \text{A/dm}^2 / i_k, \text{A/dm}^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:8						
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			

широком диапазоне катодных плотностей тока (0,5...5,0 А/дм²) удается осадить при мольном соотношении $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ в электролите, равном 1:2 (рис. 5), а полученные Пк являются полублестящими. При дальнейшем увеличении мольного соот-

ношения никеля к комплексообразующему компоненту ухудшается внешний вид Пк, а рабочий диапазон плотностей тока сужается (табл. 5). Дальнейшее увеличение мольного соотношения ПА-10 к М-10 при синтезе до 1,75:1 и использование продукта реакции

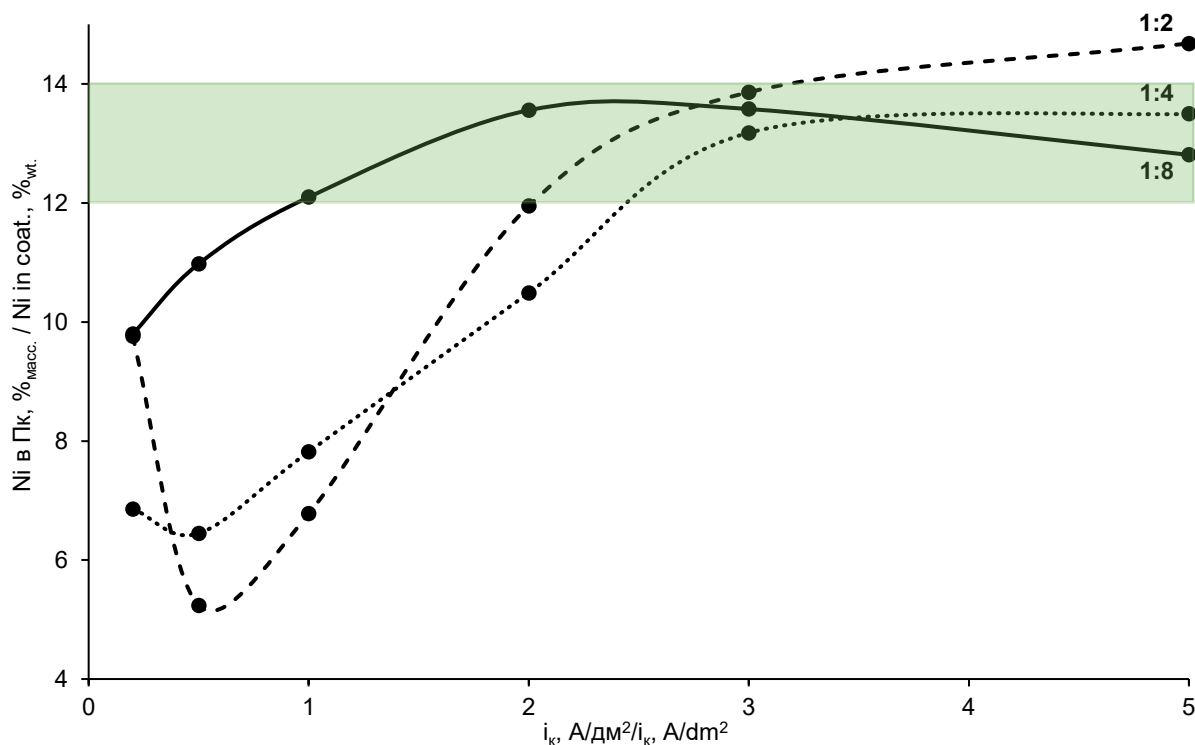


Рис. 3. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ в электролите

Fig. 3. Dependence of Ni content and appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ in the electrolyte

Таблица 3. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ в электролите

Table 3. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ / $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$	i_k , А/дм ² / i_k , А/дм ²					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			

(ПА-10_{М1,75}) в качестве комплексообразующего компонента приводит к сужению рабочего диапазона катодных плотностей тока, в котором осаждаются покрытия оптимального состава (рис. 7), а также ухудшению

внешнего вида покрытий (табл. 6).

Наблюдаемые на рис. 2-6 локальные экстремумы могут объясняться следующим образом: как известно, содержание никеля в покрытии при электроосаждении сплава

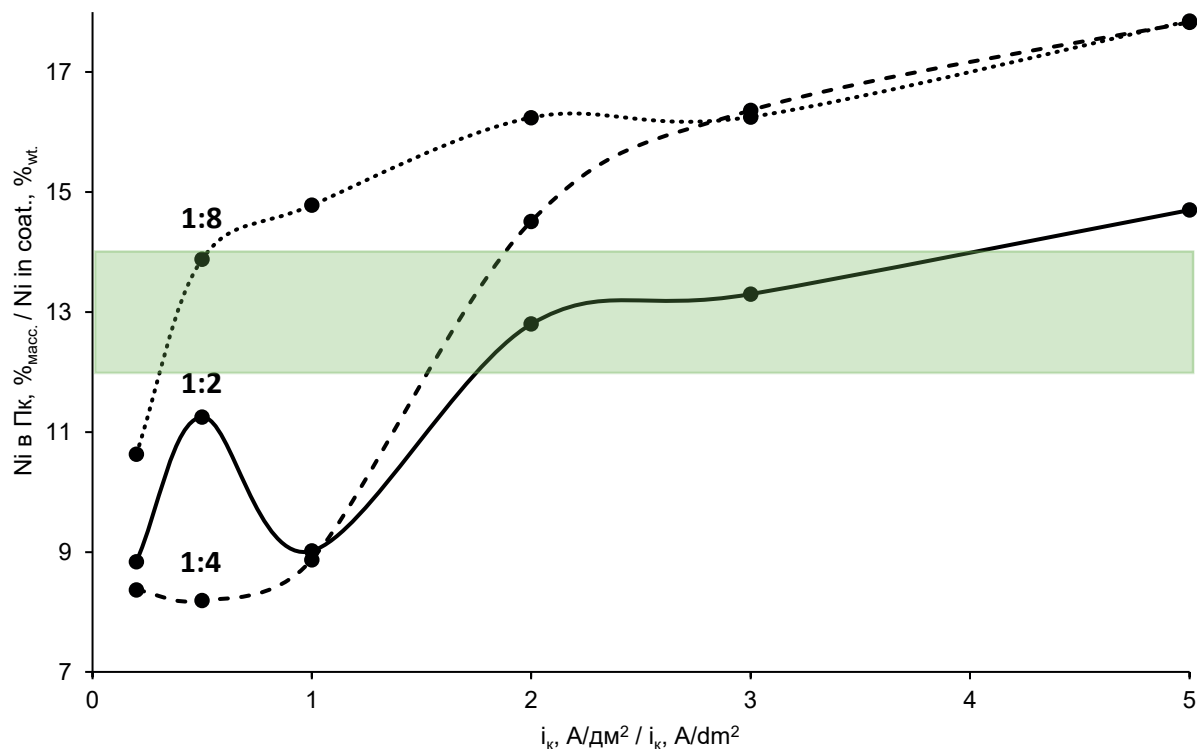


Рис. 4. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных молярных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ в электролите

Fig. 4. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ in the electrolyte

Таблица 4. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных молярных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ в электролите

Table 4. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ / $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$	$i_k, A/dm^2 / i_k, A/dm^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			

цинк-никель из щелочного раствора сильно зависит от перемешивания прикатодного слоя. Вместе с тем, из литературы известно, что при электроосаждении цинка из цинкатных растворов при катодной плотности

тока от 0 до порядка 0,7...1,2 А/дм² наблюдается линейная зависимость роста скорости осаждения от катодной плотности тока, после чего рост замедляется. Кроме того, в цинкатных растворах примерно с тех же

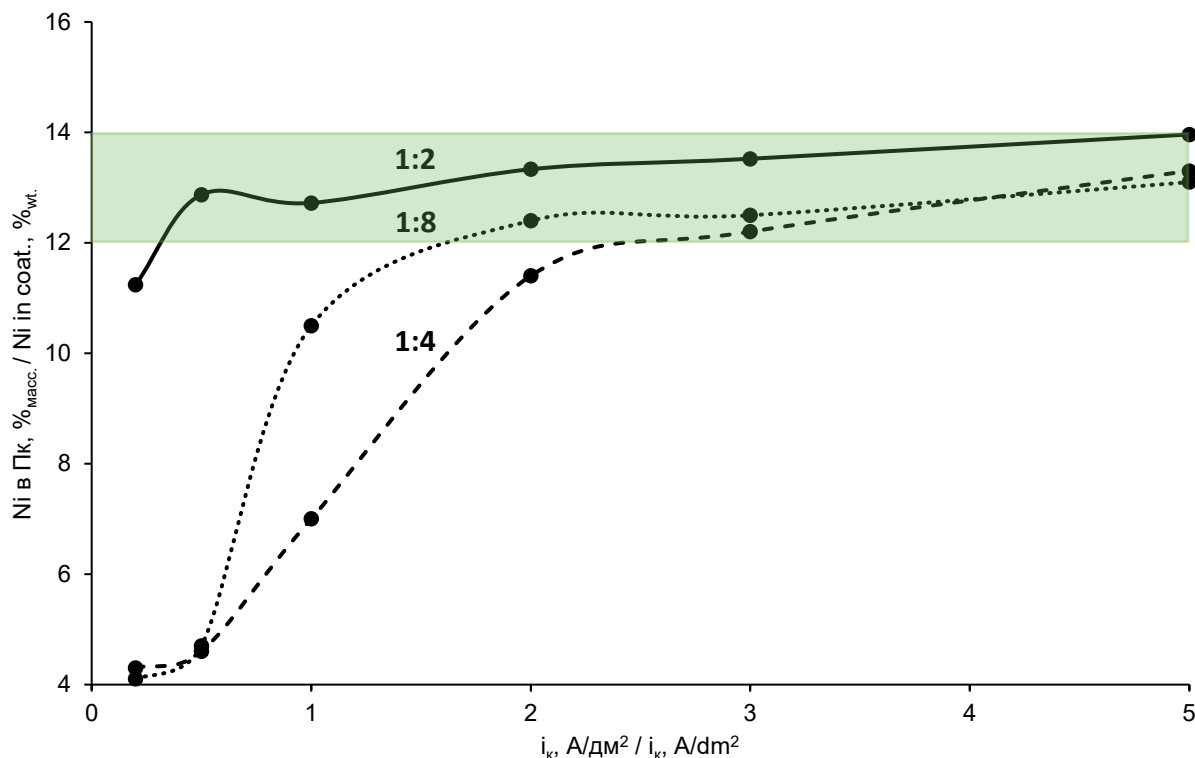


Рис. 5. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ в электролите

Fig. 5. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ in the electrolyte

Таблица 5. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ в электролите

Table 5. Dependence appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ / $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$	i_k , A/dm ² / i_k , A/dm ²					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						
	полублестящие		матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)	

значений наблюдается падение выхода по току [19], что способствует лучшему перемешиванию прикатодного слоя при электроосаждении цинка. Можно предположить, что при электроосаждении сплава цинк-никель

из исследованных растворов скорость электроосаждения цинка снижается в диапазоне от 0 до 0,7...1,2 А/дм², а скорость осаждения никеля за счет интенсификации перемешивания прикатодного слоя увеличивается

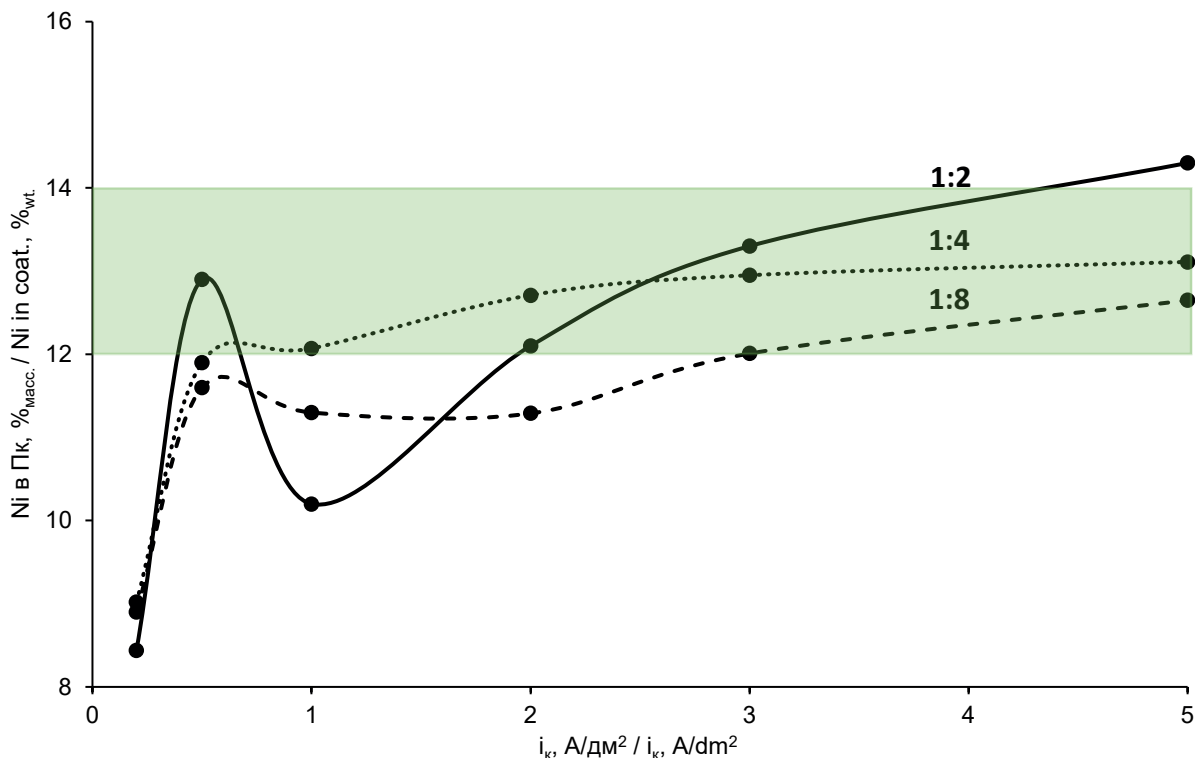


Рис. 6. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ в электролите

Fig. 6. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ in the electrolyte

Таблица 6. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ в электролите

Table 6. Dependence appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ / $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$	$i_k, A/dm^2 / i_k, A/dm^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						

	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)
--	------------	--	---

после этих значений, что в свою очередь, предположительно, способствует увеличению его содержания в цинк-никелевом покрытии. При этом можно заметить, что увеличение содержания комплексообразующего компонента в растворе способствует «сглаживанию» хода вышеназванных зависимостей, что, вероятно, объясняется затруднением разряда никеля на катоде за счет образования более прочного комплекса в электролите.

Таким образом, анализ полученных зависимостей показал, что наиболее перспективным с технологической точки зрения является раствор на основе ПА-10_{М1,5} с мольным соотношением никеля к комплексообразующему компоненту в электролите, равном 1:2.

На рис. 7 представлена зависимость катодного выхода по току от плотности тока для электролита на основе ПА-10_{М1,5}. Как видно, катодный выход по току у данного электролита находится в диапазоне 55...98 % (рис. 7), что характерно для зарубежных щелочных электролитов для осаждения сплава цинк-никель на основе аминсодержащих соединений.

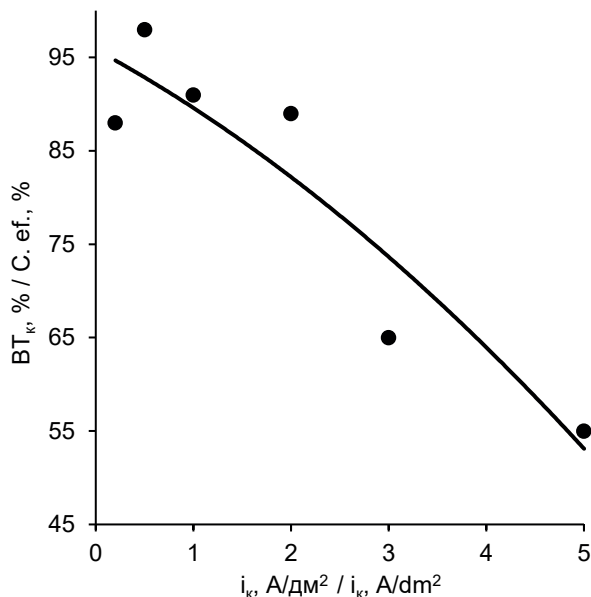


Рис. 7. Зависимость ВТ_к от i_k для электролита на основе ПА-10_{М1,5}
Fig. 7. Dependence of C. ef. on i_k for electrolyte based on PA-10_{М1,5}

Таблица 6. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$ в электролите

Table 6. Dependence appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$ in the electrolyte

$[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$ / $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$	$E_{\text{корр.}}$, В (с.в.э.) / $E_{\text{корр.}}$, V (SHE)	$i_{\text{корр.}}$, мкА/см ² / $i_{\text{корр.}}$, uA/cm ²
Zn покрытие / Zn coating	-0,779	38,1
Zn-Ni покрытие из электролита на основе ПА-10 _{М1,5} / Zn-Ni coating (electrolyte based on PA-10 _{М1,5})	-0,596	14,3
Zn-Ni покрытие из электролита на основе ПС (партия I) / Zn-Ni coating (electrolyte based on PS (batch I))	-0,579	13,8
Zn-Ni покрытие из кислого электролита / Zn-Ni coating from acid electrolyte	-0,592	15,6

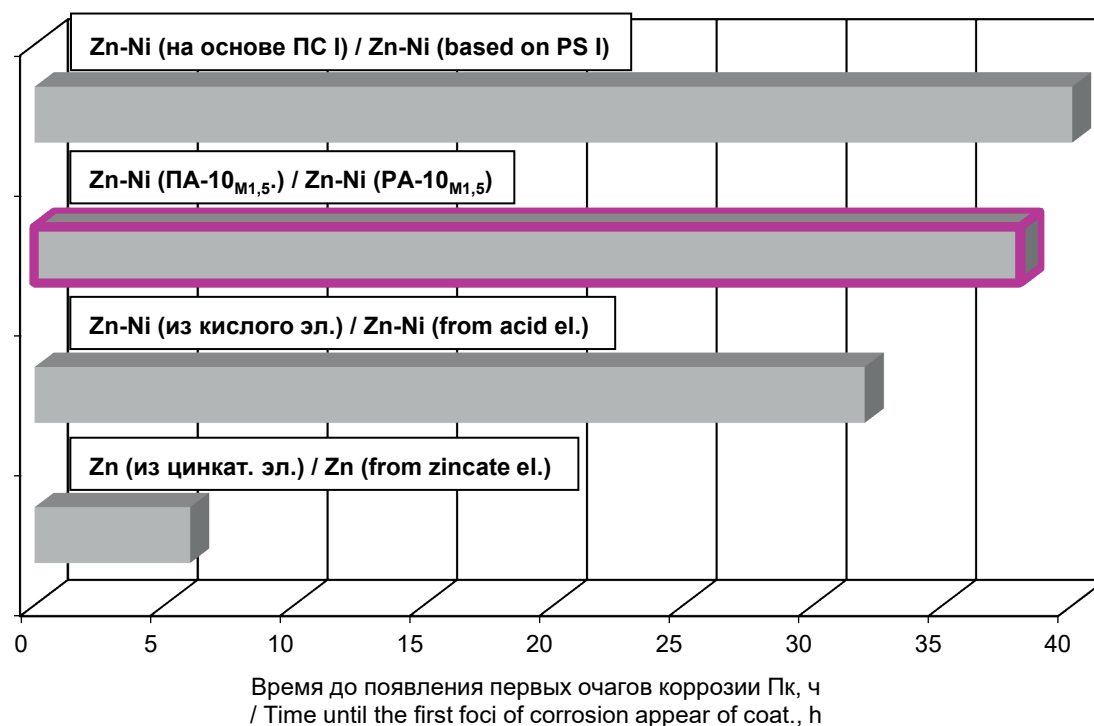


**Рис. 8. Результаты коррозионных испытаний
в камере соляного тумана (белая коррозия)**

Fig. 8. Results of corrosion tests in a salt spray chamber (white corrosion)

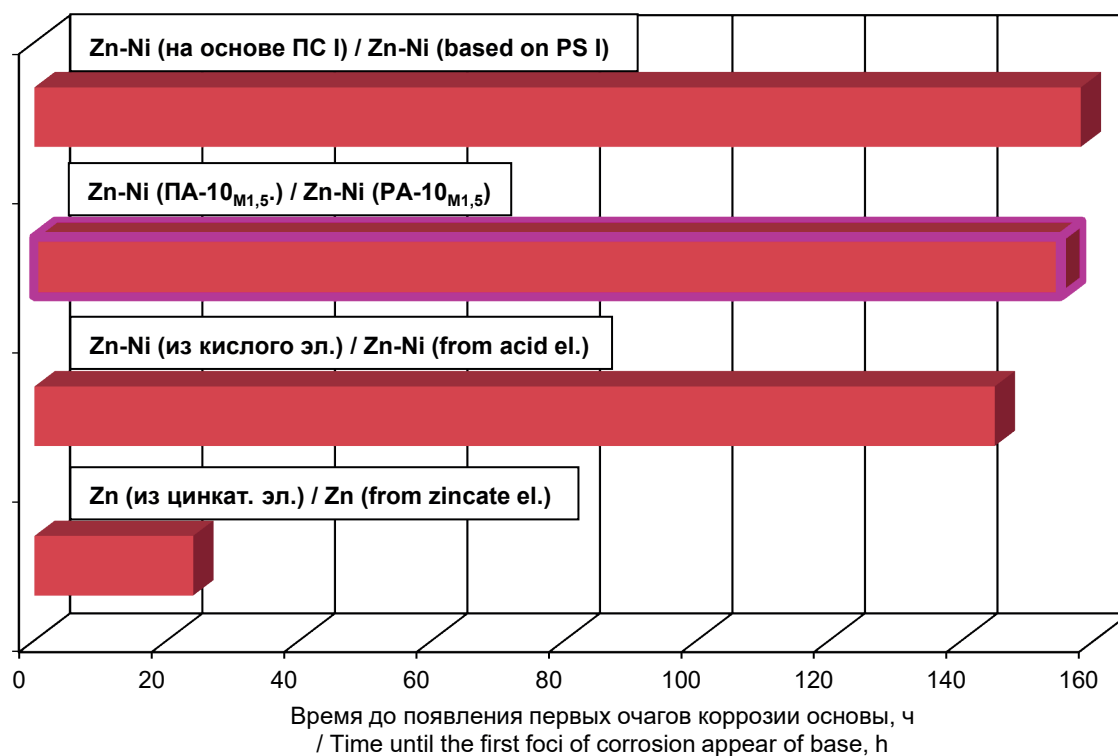


**Рис. 9. Результаты коррозионных испытаний
в камере соляного тумана (красная коррозия)**

Fig. 9. Results of corrosion tests in a salt spray chamber (red corrosion)

При таком характере зависимости катодного выхода по току от плотности тока, как известно, происходит улучшение равномерности распределения покрытия по толщине на сложнопрофилированной основе.

Сравнение токов коррозии (табл. 7) *Zn* покрытия и покрытий сплавом *Zn-Ni*, осажденных из различных электролитов, показывает, что легирование цинка никелем позволяет снизить скорость коррозии покрытия в два раза, токи коррозии равны 38,1 (*Zn* покрытие) и 14,3 мкА/см² (*Zn-Ni* покрытие из электролита на основе ПА-10М_{1,5}) соответственно.

Значение скорости коррозии покрытия, полученного из разработанного раствора, несколько меньше скорости коррозии покрытия, осажденного из кислого раствора для осаждения сплава цинк-никель, и практически идентично значению скорости коррозии покрытия из электролита на основе ПС I.

Результаты коррозионных испытаний *Zn* покрытия и покрытий сплавом *Zn-Ni*, осажденных из различных электролитов, в камере соляного тумана показали, что коррозионная стойкость (к.с.) (рис. 8) и защитная способность (з.с.) (рис. 9) полученного цинк-никелевого покрытия значительно превосходит к.с. и з.с. цинковых, несколько превосходит показатели покрытия, полученного из кислого электролита для осаждения сплава цинк-никель, практически с показателями покрытия из электролита на основе ПС I.

С учетом полученных результатов, разработанный раствор может быть использован для получения защитных покрытий сплавом цинк-никель на стали в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм².

Выводы

1. В результате выполненной работы был разработан щелочной электролит для электроосаждения защитных покрытий сплавом цинк-никель, содержащий (г/л): Zn^{2+} – 9; Ni^{2+} – 3,5; $NaOH$ – 112,5; ПА-10М_{1,5} – 31,3, позволяющий осаждать на стальную поверхность покрытия, содержащие 12...14 %_{масс.} никеля, при катодной плотности тока 0,5...5 А/дм².

2. С целью увеличения молекулярной массы комплексообразующего компонента электролита предложена методика модифи-

кации полиамина ПА-10 путем проведения реакции поликонденсации с соединением оксианового ряда.

3. Подобрано оптимальное соотношение мономеров ([ПА-10]:[М-10]) для синтеза комплексообразующего компонента электролита ПА-10М_{1,5}, равное 1,5:1.

4. Установлено, что покрытия сплавом *Zn-Ni*, полученные из разработанного раствора, по защитной способности и коррозионной стойкости существенно превосходят цинковые и сопоставимы с цинк-никелевыми покрытиями, полученными из кислого электролита для электроосаждения сплава цинк-никель и ранее разработанного электролита на основе ПС I.

Литература

1. Баптишта Э., Прайкшат П., Рёш М., Серов А.Н. Защитные покрытия сплавом цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – № 1. – С. 29-31.
2. Brenner A. // Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice. – 1963. – V. II. – P. 267-407.
3. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. Anomalous codeposition of Iron group metals. Mathematical model // Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146, № 8. – P. 2892- 2900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apusc.2012.04.043>
4. Харламов В.И., Вакка А.В., Азарченко Т.Л., Ваграмян Т.А. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 8. – С. 1062-1065.
5. Шестаков М.А., Жихарева И.Г., Щипанов В.П. Прогнозирование условий образования интерметаллидов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, № 12. – С. 62-66.
6. Краус Ральф. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21, № 4. – С. 24-29.
7. Anwar S., Khan F., Zhang Y., Caines S. Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2019. – V. 97, № 9. – P. 2426-2439. <https://doi.org/10.1002/cjce.23521>
8. Conde A., Arenas M.A., de Damborenea J.J., Electrodeposition of Zn-Ni coatings

as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion science. – 2011. – V. 53, № 4. – P. 1489-1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>

9. Fedi B., Gigandet M.P., Hihn J.Y., Mierzejewski S. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic. // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 215. – P. 652-666. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.141>

10. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric Analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V.9, № 5. – P. 1-7. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05010)

11. Blejan D., Muresan L.M. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes // Materials and Corrosion. – 2013. – V. 64, № 5. – P. 433-438. <https://doi.org/10.1002/maco.201206522>

12. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D., Anomalous codeposition of Iron group metals. Experimental Results // Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – V. 146, № 8. – P. 2886-2891. <https://doi.org/10.1149/1.1392024>

13. Гусев М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов: дис. канд. хим. наук. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. – 56 с.

14. Адудин И.А., Солопчук М.С., Григорян Н.С., Серов А.Н., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Обезвреживание сточных вод ванны улавливания процесса электроосаждения сплава цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28, № 3. – С. 57-62. https://doi.10.47188/0869-5326_2020_28_3_57

15. ГОСТ 9.305-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

16. 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.

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

18. Adudin I.A., Grigoryan N.S., Serov A.N., Vagramyan T.A., Orlova K.A., Shelukhin M.A. and Aleshina V.Kh. A study of zinc-nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021 – V. 10, № 2. – P. 580-591. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-6>

19. Окулов В.В., под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Цинкование. Техника и технология // Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». – М.: Глобус, 2008. – С. 84-89.

References

1. Baptista, E., Praiksha, P., Rösch, M., & Serov, A. N. (2012). Protective coatings with zinc-nickel alloy. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 1, 29-31. (in Russ.)

2. Brenner A. (1963). Electrodeposition of Alloys. *Principle and Practice*, II, 267-407.

3. N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. (1999). Anomalous codeposition of Iron group metals. Mathematical model. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(8), 2892-2900.

4. Kharlamov, V. I., Vakka, A. V., Azarchenko, T. L. & Vagramyan, T. A. (1991). On the issue of anomalous deposition of zinc-nickel alloy from sulfate-chloride electrolytes. *Elektrokhimiya*, 27(8), 1062-1065.

5. Shestakov, M. A., Zhikhareva, I. G. & Shchipanov, V. P. (2006). Prediction of conditions for the formation of intermetallics. *Khimiya i khimicheskie tekhnologii*, 49(12), 62-66. (in Russ.)

6. Kraus Ralph (2013). Acid or alkaline zinc-nickel? A systematic comparison. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 4, 24-29. (in Russ.)

7. Anwar, S., Khan, F., Zhang, Y. & Caines, S. (2019). Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(9), 2426-2439. <https://doi.org/10.1002/cjce.23521> (in Russ.)

8. Conde, A., Arenas, M. A. & de Damborenea, J. J. (2011). Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Sci-*

ence, 53, 1489-1497.

9. Fedi, B., Gigandet, M. P., Hihn, J. Y. & Mierzejewski S. (2016). Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic. *Electrochimica Acta*, 215, 652-666. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.141>

10. Maizelis, A., Bairachny, B. (2017). Voltammetric Analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(5), 1-7. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05010)

11. Blejan, D., Muresan, L. M. (2013). Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes. *Materials and Corrosion*, 64(5), 433-438. <https://doi.org/10.1002/maco.201206522>

12. Zech, N., Podlaha, E. J. & Landolt, D. (1999). Anomalous codeposition of Iron group metals. Experimental Results. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(8), 2886-2891. <https://doi.org/10.1149/1.1392024>

13. Gusev, M. S. (2008). *Kinetic regularities of electrodeposition of alloys and composite electrochemical coatings based on zinc obtained from low-concentration acidic electrolytes*: Dissertation of Candidate of Chemical Sciences. Saratov: Saratov State Technical University, 56 p.

14. Adudin, I. A., Solopchuk, M. S., Grigoryan, N. S., Serov, A. N., Asnis, N. A. & Vagramyan, T. A. (2022) Decontamination of waste water in adrag-out recovery bath of zinc-nickel alloy electrodeposition. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 28(3), 57-62. https://doi.org/10.47188/0869-5326_2020_28_3_57 (in Russ.)

15. GOST 9.305-89. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes for obtaining coatings. (in Russ.)

16. 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 using Tafel extrapolation. *Elektrokhimiya*, 50(10), 1106-1110. (in Russ.)

17. McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47, 3202-3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046> (in Russ.)

18. Adudin, I. A., Grigoryan, N. S., Serov, A. N., Vagramyan, T. A., Orlova, K. A., Shelukhin, M. A. & Aleshina, V. Kh. (2021). A study of zinc-nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 10(2), 580-591. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-6>

19. Okulov, V. V., Kudryavtsev, V. N. (2008). Zinc Plating. Techniques and Technology. Supplement to the journal «*Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*», Moscow: Globus, 84-89. (in Russ.)

Информация об авторах

Шелухин Михаил Александрович, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Хохряков Андрей Русланович, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Подшибнев Михаил Александрович, аспирант, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Аснис Наум Аронович, к.т.н., в.н.с, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

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

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

Information about authors

Mikhail A. Shelukhin, postgraduate, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Andrey R. Khokhryakov, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Mikhail A. Podshibnev, postgraduate, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Nelya S. Grigoryan, Cand. Sci. in Chemistry, professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Naum A. Asnis, Cand. Technical Sciences, Leading Researcher, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Aleksey A. Abrashov, Cand. Technical Sciences, associate professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Tigran A. Vagramyan, Doctor of Technical Sciences, Head of department, MUCTR, Moscow, Russian Federation



КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Тип статьи: научная, оригинальная

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-5>

Коррозионная стойкость свинца, легированного медью, в растворе хлорида натрия

**С.У. Худойбердизода^{1✉}, И.Н. Ганиев¹, Дж.Х. Джайлоев¹,
С.Ю. Киреев^{2✉}, А.З. Янгуразова², Ю.Н. Кирилина^{2✉}, М.Н. Муллоева³**

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

²Политехнический институт Пензенского государственного университета, РФ, 440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40,

³Центр по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана, Республика Таджикистан, 734063 г. Душанбе, ул. Айни, д. 299/3

e-mail: saidmir010992@mail.ru; Dean_fptet@pnzgu.ru; kirilina.julija@yandex.ru

Аннотация. Свинец — очень пластичный металл, широко применяемый в промышленности как в чистом виде, так и в виде сплавов с другими компонентами. Высокая стойкость свинца против коррозии во многих минеральных кислотах обусловила его широкое применение в химической промышленности для облицовки химической аппаратуры, трубопроводов и емкостей, для горячего свинцевания вместо лужения. Свинец стоек против коррозии потому, что на его поверхности образуется пленка гидроксида при контакте с воздухом и пленка сернистого свинца при соприкосновении с серной кислотой. В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимической коррозии сплавов свинца с медью в среде 0,03, 0,3 и 3,0%-ного растворов *NaCl*. Коррозионно-электрохимические исследования сплавов проведены на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Показано, что легирование свинца медью повышает его коррозионную устойчивость на 15...20 %. Основные электрохимические потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации процесса коррозии свинца при легировании медью смещаются в положительную область значений, а с ростом концентрации хлорида натрия — уменьшаются.

Ключевые слова: свинец, медь, среда *NaCl*, скорость коррозии, электрохимические потенциалы

Для цитирования: Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Киреев С.Ю., Янгуразова А.З., Кирилина Ю.Н., Муллоева М.Н. Коррозионная стойкость свинца, легированного медью, в растворе хлорида натрия // Практика противокоррозионной защиты. — 2025. — Т. 30, № 2. — С. 56-63. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-5>

Статья получена 21.01.2025. Принята к публикации 27.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

Corrosion Resistance of Copper-Doped Lead in Sodium Chloride Solution

**Saidmiri U. Khudoyberdizoda^{1✉}, Izatullo N. Ganiev¹, Jamshed H. Dzhayloev¹,
Sergey Yu. Kireev^{2✉}, Alfiya Z. Yangurazova², Yulia N. Kirilina^{2✉}, Nukra N. Mullaeva³**

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

²Penza State University, 40, Krasnaya str., Penza, 440026, Russian Federation

³Center for Research of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan, 299/3, Sadriddin Aini st., Dushanbe, 734063, Republic of Tajikistan

e-mail: saidmir010992@mail.ru; Dean_fptet@pnzgu.ru; kirilina.julija@yandex.ru

Annotation. Lead is a very ductile metal and is widely used in industry both in its pure form and in the form of alloys with other components. The high resistance of lead against corrosion in many mineral acids has led to its widespread use in the chemical industry for lining chemical equipment, pipelines and containers, for hot leading instead of tinning. Lead is resistant to corrosion because a film of hydroxide forms on its surface upon contact with air and a film of lead sulfate upon contact with sulfuric acid.

This paper presents the results of a study of the electrochemical corrosion of lead-copper alloys in an electrolyte medium of 0.03, 0.3 and 3.0% NaCl. Corrosion and electrochemical studies of the alloys were carried out by the potentiostatic method on a PI-50-1.1 potentiostat in a potentiodynamic mode at a potential sweep rate of 2 mV/s. It has been shown that alloying lead with copper increases its corrosion resistance by 15...20%. The main electrochemical potentials of free corrosion, pitting formation and repassivation of the lead corrosion process during copper alloying shift to a positive range of values, and decrease from the concentration of sodium chloride.

Keywords: lead, copper, NaCl medium, corrosion rate, electrochemical potentials

For citation: Khudoyberdizoda, S. U., Ganiev, I. N., Dzhayloev, J. H., Kireev, S. Yu., Yangurazova, A. Z., Kirilina, U. N. & Mullaeva, M. N. (2025) Corrosion Resistance of Copper-Doped Lead in Sodium Chloride Solution. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 56-63. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-5>

Received January 21, 2025. Accepted for publication April 27, 2025. Published June 01, 2025.

Введение

Несмотря на ограничения или запрет практического применения в электротехническом, электронном, медицинском оборудовании свинца, кадмия, ртути, соединений шестивалентного хрома и ряда других наиболее опасных с токсикологической и экологической точек зрения веществ [1-5], в настоящее время найти полноценную альтернативу в ряде случаев не представляется возможным.

Так, например, свинец, благодаря своим физико-химическим свойствам (высокая коррозионная стойкость в растворах серной кислоты, низкая температура плавления, высокие антифрикционные свойства и др.), применяется при производстве стартерных аккумуляторных батарей, экранов для защиты от ионизирующего излучения, элементов подшипников, входит в состав эвтектических сплавов в электронной и атомной промышленности, а также для изготовления свинцово-резиновых демпферов зданий и оборудования в сейсмоопасных районах [6-11].

В 2019 году компания MAYCO International представила перечень из десяти материалов, получивших широкое применение в автомобильной индустрии. В этом списке значатся такие материалы, как сталь, пластик, алюминий, резина, стекло, стекловолокно, свинец, медь, титан и магний [12].

Изучение поведения металла в различных условиях, как под действием внешней поляризации, так и без нее, имеет важное значение как с научной, так и с практической точки зрения [13].

На коррозионное поведение свинца оказывает значительное влияние природа и концентрация легирующих элементов [14]. Механизмы влияния легирующих компонентов на свойства полученного материала различны. С одной стороны, введение легирующего компонента приводит к изменению электрохимического потенциала материала, а, следовательно, и к изменению его коррозионного поведения. С другой стороны, легирующий компонент может приводить к значительному изменению структуры свинца, что влияет на физико-механические свойства сплава, а также на скорость его коррозии [13, 14].

В литературе не имеется каких-либо данных о коррозионных свойствах свинца, легированного медью, в среде 3%-ного раствора хлорида натрия, которая в ряде случаев выступает как модельная морская среда. Однако известно, что стойкость свинца зависит от изменения его структуры при легировании, то есть от величины кристаллов сплава [14].

Цель работы заключается в исследовании коррозионно-электрохимического поведения свинца, легированного медью, в растворах хлорида натрия различной концентрации.

Материалы и методика исследования

Сплавы для исследования анодных свойств получали из свинца марки С2 (ГОСТ 3778-98), меди марки М00 (ГОСТ 859-66) в шахтных лабораторных печах сопротивления типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара свинца и легирующей добавки в электрических шахтных печах.

Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1 %_{отн.} Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм, торцевая часть которых служила рабочим электродом [15-18].

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с с программатором ПР-8 и самописцем ЛКД-4. Температура в ходе эксперимента поддерживалась термостатом на уровне 20 °С. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – платиновый. Полученные значения электродных потенциалов пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в потенциодинамическом режиме в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{ст.}$ ($E_{ст.}$)) – стационарный потенциал), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока -1 A/m^2 (рис. 1, кривая 1). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривая 2) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее потенциал смещался в катодную область до значения $-0,590 \text{ В}$, в результате чего происходило подщелачивание в приэлектродном слое поверхности образца (рис. 1, кривая 2), после чего происходило смещение потенциала в катодную область (рис. 1, кривая 3) для катодного восстановления оксидного слоя. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая 4). При переходе от катодного к анодному ходу определялся потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$ ($E_{питт.}$)). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры: $E_{ст.}$ ($E_{ст.}$) – стационарный потенциал; $E_{п.о.}$ ($E_{р.п.}$) – потенциал репассивации; $E_{п.о.}$ ($E_{питт.}$) – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) после катодной поляризации; $E_{корр}$ – потенциал коррозии; $i_{корр}$ – ток коррозии.

Скорость коррозии (K) как основной показатель коррозионной устойчивости рассчи-

тывался по формуле (1):

$$K = i_{корр} \cdot k, \quad (1)$$

где $k = 1,93 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ – электрохимический эквивалент свинца, с учётом касательной к Таффелевской кривой $b_k = 0,12 \text{ В}$.

Результаты исследований и их обсуждение

Подробная методика электрохимического исследования сплавов приведены в работах [19, 20]. В качестве примера на рис. 1 приведена полная поляризационная диаграмма для чистого свинца в среде 3%-ного NaCl . Аналогичные исследования выполнены со свинцовым электродом, легированным медью (0,01...0,5 %_{масс.}) в растворах хлорида натрия различной концентрации.

На рис. 2 приведена зависимость стационарного потенциала от времени для свинца, легированного медью. Видно, что как для чистого свинца, так и для его сплавов с медью, независимо от времени погружения образцов в раствор NaCl , характерно смещение стационарного потенциала в положительную область. При этом стабилизация стационарного потенциала наблюдалась в течение 30...40 мин. Так, после одного часа выдержки в растворе 3%-ного NaCl , величина стационарного потенциала чистого свинца равняется $-0,562 \text{ В}$, а у сплава, содержащего 0,5 %_{масс.} Cu , составляет $-0,509 \text{ В}$. Смещение $E_{ст.}$ в положительную область свидетельствует о динамике процесса форми-

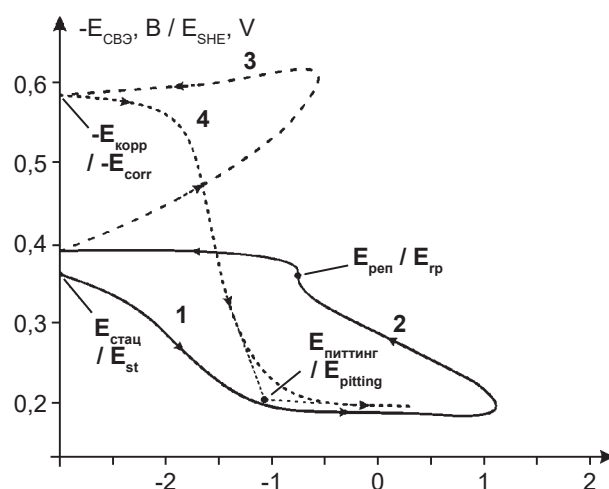


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая чистого свинца в среде 3%-ного NaCl

Fig. 1. Total polarization (2 mV/s) curve of pure lead in medium of 3% NaCl

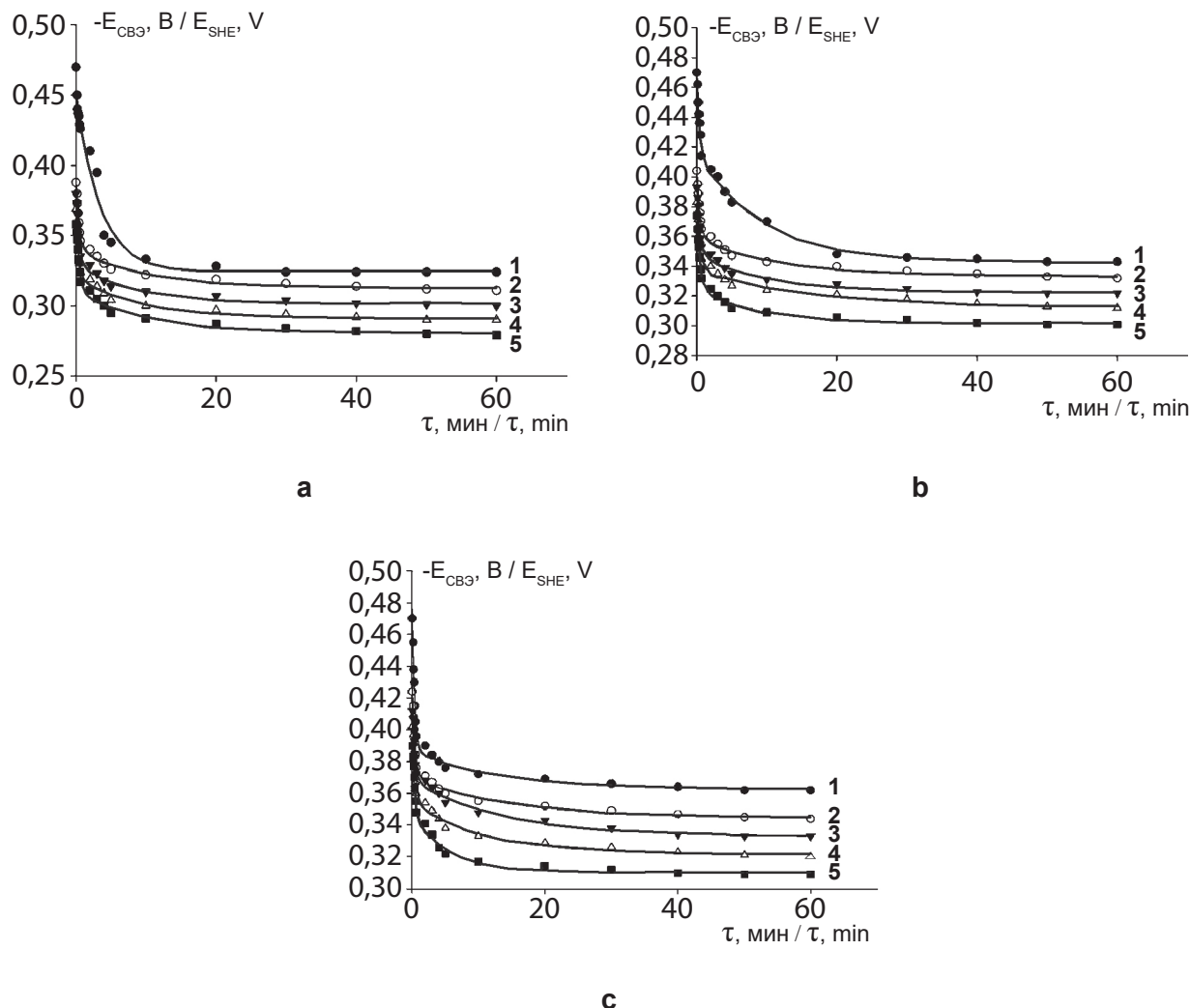


Рис. 2. Временная зависимость стационарного потенциала сплава свинца, содержащего медь, %_{масс.}: 0,0 (кривая 1), 0,01 (кривая 2), 0,05 (кривая 3), 0,1 (кривая 4), 0,5 (кривая 5), в среде электролита 0,03% (а), 0,3% (б) и 3% -ного (с) раствора NaCl

Fig. 2. Time dependence of the stationary potential of lead alloy containing copper, %_{wt.}: 0.0 (curve 1), 0.01 (curve 2), 0.05 (curve 3), 0.1 (curve 4), 0.5 (curve 5), in the electrolyte medium 0.03% (a), 0.3% (b) and 3% (c) NaCl solution

рования защитного оксидного слоя на рабочей поверхности образцов у легированных медью сплавов по сравнению с чистым свинцом.

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Cu, в среде 0,03, 0,3 и 3,0%-ного NaCl, представлены в табл. Из табл. следует, что добавки меди в пределах 0,01...0,5 %_{масс.} способствуют смещению потенциалов коррозии, репассивации и питтингообразования в область положительных значений.

Зависимость плотности тока коррозии от концентрации NaCl для сплавов системы Pb-Cu показана на рис. 3. Видно, что увеличение кон-

центрации хлорид-иона в электролите способствует росту плотности тока коррозии сплавов на 15...20 %. На рис. 4 показана зависимость скорости коррозии свинца от концентрации меди. Рост концентрации меди в сплаве способствует уменьшению скорости его коррозии на 15...20 % во всех исследованных средах.

На рис. 5 представлены анодные участки поляризационных кривых сплава свинца, содержащего различные концентрации меди. Из рис. 5 следует, что анодные участки поляризационных кривых, относящихся к легированным медью сплавам, располагаются положительнее анодной кривой свинца, что

Таблица. Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов свинца с медью в среде 0,03, 0,3 и 3%-ного NaCl

Table. Corrosion and electrochemical characteristics of lead-copper alloys in 0.03, 0.3 and 3% NaCl

Среда NaCl / NaCl medium	Содержание меди в свинце / Copper content in lead	Электрохимические потенциалы, В (с.в.э.) / Electrochemical potentials, V				Скорость коррозии / Corrosion rate	
	% _{масс.} / % _{wt.}	$-E_{стац.}$ / $-E_{st.}$	$-E_{корр}$ / $-E_{corr.}$	$-E_{п.о.}$ / $-E_{pitting}$	$-E_{пен}$ / $-E_{rp}$	$i_{корр} \cdot 10^2$, А/м ² / $i_{corr} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч / $K \cdot 10^3$, г/м ² ·h
0,03	0	0,324	0,512	0,180	0,250	0,80	15,44
	0,01	0,311	0,500	0,169	0,240	0,78	15,05
	0,05	0,300	0,490	0,160	0,230	0,76	14,66
	0,1	0,290	0,466	0,152	0,222	0,74	14,28
	0,5	0,279	0,448	0,144	0,216	0,72	13,89
0,3	0	0,343	0,520	0,220	0,310	0,85	16,40
	0,01	0,332	0,510	0,204	0,300	0,83	16,01
	0,05	0,322	0,499	0,182	0,288	0,81	15,63
	0,1	0,312	0,470	0,170	0,264	0,79	15,24
	0,5	0,301	0,460	0,162	0,257	0,77	14,86
3,0	0	0,362	0,580	0,250	0,348	0,98	18,91
	0,01	0,344	0,571	0,231	0,337	0,96	18,52
	0,05	0,333	0,557	0,220	0,318	0,94	18,14
	0,1	0,320	0,532	0,211	0,301	0,92	17,75
	0,5	0,309	0,505	0,202	0,290	0,90	17,37

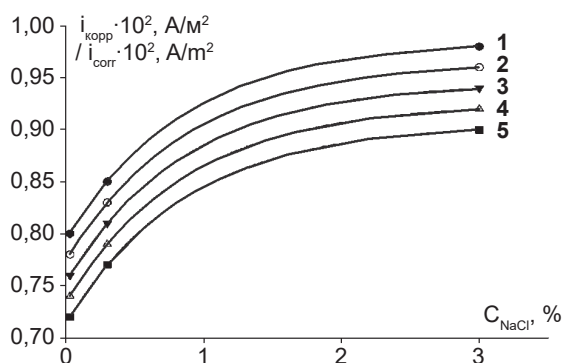


Рис. 3. Зависимость плотности тока коррозии свинца (кривая 1) и сплавов с медью, %_{масс.}: 0,05 (кривая 2); 0,1 (кривая 3); 0,5 (кривая 4) от концентрации NaCl в растворе

Fig. 3. Dependence of the corrosion current density of lead (curve 1) and copper alloys, %_{wt.}: 0.05 (curve 2); 0.1 (curve 3); 0.5 (curve 4) on the concentration of NaCl in solution

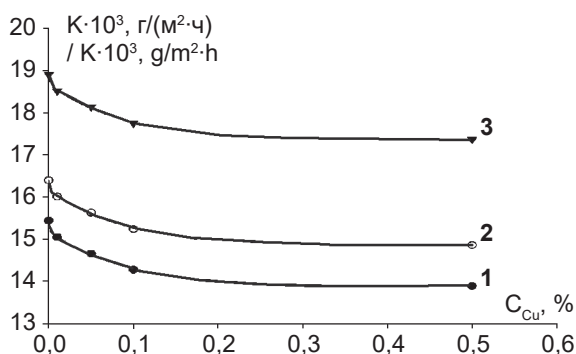


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии сплавов свинца с медью, в среде 0,03 (кривая 1); 0,30 (кривая 2); 3,00 %-ных (кривая 3) растворов NaCl

Fig. 4. Dependence of the corrosion rate of lead-copper alloys in medium of 0.03 (curve 1); 0.30 (curve 2); 3.00% (curve 3) foot of NaCl solutions

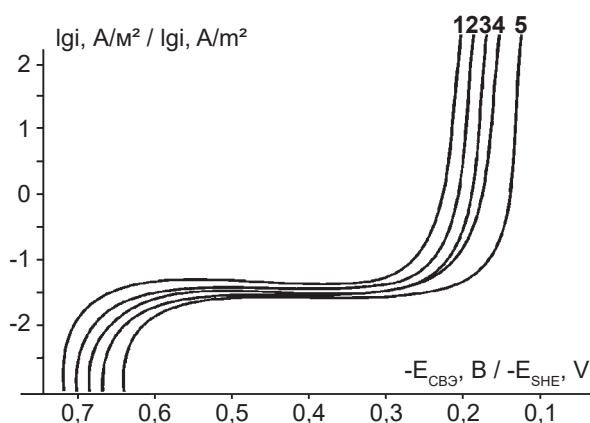


Рис. 5. Анодные потенциодинамические (2 мВ/с) поляризационные кривые свинца (кривая 1) и его сплавов, содержащих медь, % масс.: 0,01 (кривая 2); 0,05 (кривая 3); 0,1 (кривая 4); 0,5 (кривая 5) в 3% - ных растворах NaCl

Fig. 5. Anodic potentiodynamic (2 MV/s) polarization curves of lead (curve 1) and its alloys containing copper, % by weight: 0.01 (curve 2); 0.05 (curve 3); 0.1 (curve 4); 0.5 (curve 5) in 3% - the name of the plant NaCl

свидетельствует о снижении скорости коррозии свинца при легировании медью. Аналогичные зависимости наблюдаются и при других концентрациях хлорида натрия.

Выводы

1. Потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в среде электролита NaCl исследовано анодное поведение сплавов системы Pb-Cu и определены стационарные потенциалы коррозии, потенциалы питтингообразования и репассивации.

2. Легирование медью облагораживает электрохимические потенциалы сплавы свинца – $E_{стац.}$ или $-E_{св.корр.}$ – стационарный потенциал или потенциал коррозии; $-E_{корр.}$ – потенциал коррозии; $-E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования; $-E_{рп.}$ – потенциал репассивации; $-i_{корр.}$ – ток коррозии результатом чего является снижение скорости коррозии в растворах хлорида натрия различной концентрации.

3. Установлено, что легирование сплава свинца медью до 0,5 %_{масс.} повышает его анодную устойчивость на 15...20% в среде NaCl.

4. Рост концентрации хлорид-иона в среде NaCl способствует увеличению скорости коррозии сплавов свинца с медью.

Литература

1. Sriram H., Jagadeeswaran I. EU 2015/863: Restriction of Hazardous Substances (RoHS)-3 // Medical Device Guidelines and Regulations Handbook. – Cham: Springer International Publishing, 2022. – С. 297-307.
2. Torretta V. et al. Management of waste electrical and electronic equipment in two EU countries: A comparison // Waste Management. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 117-122.
3. Ghisellini P., Passaro R., Ulgiati S. Environmental and social life cycle assessment of waste electrical and electronic equipment management in Italy according to EU directives // Environments. – 2023. – Т. 10, № 7. – С. 106.
4. Joscha B., Annkatrin K., Michael R. Beyond RoHS and REACH: Relevant CMR Substances in Electronic Products // 2024 Electronics Goes Green 2024+(EGG). – IEEE, 2024. – С. 1-5.
5. Столяренко В.А., Табелева Н.Н. Требования технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС 041/2017). Перспективы внедрения в Республике Беларусь // Гигиена, экология и риски здоровью в

современных условиях. – 2022. – С. 208-210.

6. Ruusila V. et al. The effect of micro-structure and lead content on the tribological properties of bearing alloys. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J:// Journal of Engineering Tribology. – 2013. – Т. 227, №. 8. – С. 878-887.

7. Rudychev V. G. et al. Optimization of radiation shields made of Fe and Pb for the spent nuclear fuel transport casks // Nuclear Engineering and Technology. – 2023. – Т. 55, № 2. – С. 690-695.

8. Mallikarjun S., Shruthi A. A Study on Dynamic Response of High-Rise Buildings using Lead Rubber Bearing Isolator // CVR Journal of Science and Technology. – 2022. – Т. 23, № 1. – С. 14-20.

9. Akkurt İ. et al. Determination of some heavyweight aggregate half value layer thickness used for radiation shielding // Acta Physica Polonica A. – 2012. – Т. 121, № 1. – С. 138-140.

10. Arif Sazali M., Alang Md Rashid N. K., Hamzah K. A review on multilayer radiation shielding // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 555, № 1. – С. 012008.

11. Hu G. et al. Study on the design and experimental verification of multilayer radiation shield against mixed neutrons and γ -rays // Nuclear Engineering and Technology. – 2020. – Т. 52, № 1. – С. 178-184.

12. Mayco international: official site. URL: <https://maycointernational.com/blog/what-are-cars-made-of/> (дата обращения: 09.01.2025).

13. Брянцева В.И., Цхе Л.А., Бундже В.Г., Дунаев Ю.Д., Кирьяков Г.З. Электрохимия металлов и химия амальгам. Алма-Ата: «Наука КазССР», 1969. – С. 23-28.

14. Дунаев Ю.Д., Брянцева В.И., Лукин Е.Г., Бундже В.Г. Электрохимические исследования амальгамных систем. Алма-Ата: «Наука КазССР», 1972. – 52 с.

15. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами. Монография. Душанбе: ООО «Андалеб - Р», 2015. – 168 с.

16. Ганиев И.Н., Саидова Ф.Р., Худойбердизода С.У., Джайлоев Д.Х. Анодное поведение алюминиевого сплава $\text{AlMg}_{5,5}\text{Li}_{2,1}\text{Zr}_{0,15}$ ТИПА дюралюмин, со стронцием в среде водного раствора NaCl // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2024. – Т. 32, № 1-2. – С. 13-19.

17. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с теллуром, в среде электролита NaCl // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2020. – № 2. – С. 238-245.

18. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование свинцового сплава SSuZ , легированного медью, в среде электролита NaCl // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2019. – № 1. – С. 206-213.

19. Киреев С.Ю., Синенкова С.Р., Киреева С.Н., Наумов Л.В., Козлов Г.В., Балыбердин А.С. Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий индий-графит и никель-карбид вольфрама // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2024. – Т. 32, № 1-2. – С. 6-12.

20. Ниёзов О.Х., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Худойбердизода С.У. Потенциодинамическое исследование сплава SSuZ , легированного кальцием в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2018. – № 1 (23). – С. 37-41.

References

1. Sriram H., Jagadeeswaran I. (2022). EU 2015/863: Restriction of Hazardous Substances (RoHS)-3. *Medical Device Guidelines and Regulations Handbook*. Cham.: Springer International Publishing, 297-307.

2. Torretta V. et al. (2013). Management of waste electrical and electronic equipment in two EU countries: A comparison. *Waste Management*, 33(1), 117-122.

3. Ghisellini P., Passaro R., Ulgiati S. (2023). Environmental and social life cycle assessment of waste electrical and electronic equipment management in Italy according to EU directives. *Environments*, 10(7), 106.

4. Joscha B., Annkatrin K., Michael R. (2024). Beyond RoHS and REACH: Relevant CMR Substances in Electronic Products. *Electronics Goes Green 2024+(EGG)*. IEEE, 1-5.

5. Stolyarenko, V. A., Tabeleva, N. N. (2022). Requirements of the technical regulations of the Eurasian Economic Union «On the safety

of chemical products» (TR EAEU 041/2017). Prospects for implementation in the Republic of Belarus. *Hygiene, ecology and health risks in modern conditions*, 208-210. (in Russ.)

6. Ruusila, V. et al. (2013). The effect of microstructure and lead content on the tribological properties of bearing alloys. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: *Journal of Engineering Tribology*, 227(8), 878-887.

7. Rudychev, V. G. et al. (2023). Optimization of radiation shields made of Fe and Pb for the spent nuclear fuel transport casks. *Nuclear Engineering and Technology*, 55(2), 690-695.

8. Mallikarjun, S., Shruthi, A. A (2022). Study on Dynamic Response of High-Rise Buildings using Lead Rubber Bearing Isolator. *CVR Journal of Science and Technology*, 23(1), 14-20.

9. Akkurt, İ. et al. (2012). Determination of some heavyweight aggregate half value layer thickness used for radiation shielding. *Acta Physica Polonica A*, 121(1), 138-140.

10. Arif Sazali M., Alang Md Rashid N. K., Hamzah K. (2019). A review on multilayer radiation shielding. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. *IOP Publishing*, 555(1), 012008.

11. Hu G. et al. (2020). Study on the design and experimental verification of multilayer radiation shield against mixed neutrons and γ -rays. *Nuclear Engineering and Technology*, 52(1), 178-184.

12. Mayco international: official site. URL: <https://maycointernational.com/blog/what-are-cars-made-of/> (accessed 09.01.2025).

13. Bryantseva, V. I., Tskhe, L. A., Bunzhe, V. G., Dunaev, Yu. D. & Kiryakov, G. Z. (1969). *Elektrokhimiya metallov and amalgam*. Alma-ata: Nauka KazSSR, 23-28. (in Russ.)

14. Dunaev, Yu. D., Bryantseva, V. I., Lukin,

E. G. & Bunje, V. G. (1972). *Elektrokhimicheskie issledovanie amalgamnikh system*. Alma-ata: Nauka KazSSR. (in Russ.)

15. Mullaeva, N. M., Ganiev, I. N. (2015). *Splavi svinsa s shelochnozemelnimi metallami*. Monografiya. Dushanbe: Andaleb. (in Russ.)

16. Ganiev, I. N., Saidova, F. R., Khudoiberdizoda, S. U. & Dzhalilov, D. H. (2024). Anodnoe povedenie alyuminievogo splava AlMg5,5Li2,1Zr0,15 tipa dyuralumin so strong siem v srede vodnogo rastvora NaCl. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 32(1-2), 13-19. (in Russ.)

17. Khudoyberdizoda, S. U., Ganeev, I. N., Mullaeva, N. M., Jalaev, J. H. & Yakubov, U. Sh. Potensiodinamicheskie iccledovanie splavov svinsa s tellurom, v srede elektrolita NaCl. *Vestnik Tadjikskogo natsionalnogo universiteta. Seriya estestvennikh nauk*, (2), 238-245. (in Russ.)

18. Khudoyberdizoda, S. U., Ganeev, I. N., Mullaeva, N. M., Jalaev, J. H. & Yakubov, U. Sh. (2019). Potensiodinamicheskie iccledovanie svinsovogo svlava SSu3, legirovannogo medyu v srede elektrolita NaCl. *Vestnik Tadjikskogo natsionalnogo universiteta. Seriya este estvennikh nauk*, (1), 206-213. (in Russ.)

19. Kireev, S. Yu., Sinenkova, S. R., Kireeva, S. N., Naumov, L. V., Kozlov, G. V. & Balyberdin, A. S. (2024). Poluchenie I svoystva kompozitsionnikh elektrokhimicheskikh pokritiy indiy-grafit I nikel-karbid volframa. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 32(1-2), 6-12. (in Russ.)

20. Niezov, O. Kh., Ganiev, I. N., Mulloeva, N. M. & Khudoiberdizoda, S. U. (2018). Potensiodinamicheskie iccledovanie svlava SSu3, legirovannogo kalsiem v srede elektrolita NaCl. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industralnogo universiteta*, (1), 37-41. (in Russ.)

Информация об авторах

Худойбердизода Саидмири Убайдулло, к.т.н., в.н.с., Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

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

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

Киреев Сергей Юрьевич, д.т.н., профессор, Пензенский государственный университет (ПГУ), г. Пенза, Российская Федерация

Янгуразова Альфия Зякьяевна, старший преподаватель, ПГУ, г. Пенза, Российская Федерация

Кирилина Юлия Николаевна, к.т.н., доцент, ПГУ, г. Пенза, Российская Федерация

Муллоева Нукра Мазабшоевна, к.т.н., в.н.с., Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Information about authors

Saidmiri U. Khudoiberdizoda, Cand. in Technical Sciences, Leading Researcher, V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

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

Jamshed H. Dzhalilov, Cand. in Technical Sciences, Leading Researcher, V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Sergey Yu. Kireev, Doctor of Technical Sciences, Professor, Penza State University, Penza, Russian Federation

Alfiya Z. Yangurazova, Senior Lecturer, Penza State University, Penza, Russian Federation

Yulia N. Kirilina, Cand. in Technical Sciences, Associate Professor, Penza State University, Penza, Russian Federation

Nukra N. Mullaeva, Cand. in Technical Sciences, Leading Researcher, Center for Research of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan



КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Article type: original

Тип статьи: научная, оригинальная

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-6>

Физическое моделирование процесса адсорбции при коррозии в нефтетрубопроводах

Н.З. Абдуллаева¹, Л.А. Махмудова²✉

¹Азербайджанский государственный технический университет,
Азербайджан, AZ1073, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 25

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Азербайджан, AZ 1010, г. Баку, пр. Азадлыг, д. 34

e-mail: makhmudovaleyla499@gmail.com

Аннотация. В статье рассматриваются факторы, влияющие на механизм процесса адсорбции при коррозии нефтепроводов. Так, в статье анализируется влияние площади поверхности и объема частиц, их дисперсности на процесс адсорбции при коррозии нефтепроводов, изменение радиуса атомов и молекул в зависимости от объема и площади поверхности частиц, а также их количество в частице, напряжение на единицу поверхности на которой происходит адсорбция, с точки зрения сил взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, внутренняя энергия на поверхности, энергия Гиббса, изменение энтропии, различия в гомогенных и гетерогенных системах, влияние поверхностного давления и осмотического давления, объем адсорбционных слоев, молекулярная концентрация вещества на поверхности, двумерный коэффициент притяжения, коэффициент отталкивания, константа равновесия Генри, вопросы равновесного давления, степени заполнения поверхности, зависимости механизма взаимодействия двух поверхностей от давления, влияния химического потенциала адсорбированного вещества, интегрального равенства теплоты при адсорбции, влияния поверхностной энергии и свободной энергии на адгезию, а также рассмотрено влияние стандартного химического потенциала на процесс адсорбции.

Ключевые слова: коррозия, адсорбция, трубопровод, энергия Гиббса, поверхностная энергия

Для цитирования: Абдуллаева Н.З., Махмудова Л.А. Физическое моделирование процесса адсорбции при коррозии в нефтетрубопроводах // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 64-70. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-6>

Статья получена 31.01.2024. Принята к публикации 27.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

Physical Modeling of the Adsorption Process During Corrosion in oil Pipelines

Nuriya Z. Abdullayeva¹, Leyla A. Makhmudova²✉

¹Azerbaijan State Technical University,
25, G. Javid Ave., AZ1073, Baku, Azerbaijan

²Azerbaijan State Oil and Industry University,
34, Azadlig Ave., Baku, AZ 1010, Azerbaijan

e-mail: makhmudovaleyla499@gmail.com

Abstract. The article discusses the factors influencing the mechanism of the adsorption process during corrosion of oil pipelines. Thus, the article considers the influence of the surface area and volume of particles, their dispersion on the adsorption process during corrosion of oil pipelines, the change in the radius of atoms and molecules depending on the volume and surface area of particles, as well as their number in a particle, the stress per unit surface on which adsorption occurs, from the point of view of forces interaction between the adsorbate and the adsorbent, the internal energy on the surface, the Gibbs energy, the change in entropy, the differences in homogeneous and heterogeneous systems, the influence of surface pressure and osmotic pressure, the volume of adsorption layers, the molecular concentration of a substance on the surface, the two-dimensional attraction coefficient, the repulsion coefficient, the Henry equilibrium constant, issues of equilibrium pressure, the degree of filling of the surface, the dependence of the mechanism of interaction of two surfaces on

pressure, the influence of the chemical potential of the adsorbed substance, the integral equality of heat during adsorption, the influence of surface energy and free energy on adhesion, and also considers the influence of the standard chemical potential on the adsorption process.

Keywords: corrosion, adsorption, pipeline, Gibbs energy, surface energy

For citation: Abdullayeva, N. Z., Makhmudova, L. A. (2025). Physical modeling of the adsorption process during corrosion in oil pipelines. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 64-70. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-6>

Received January 31, 2024. Accepted for publication April 27, 2025. Published June 01, 2025.

Введение

Коррозия нефтепроводов является одной из самых актуальных проблем современности. Физическое моделирование факторов, стимулирующих коррозию, и влияние других факторов на эти процессы может пролить свет на проблему. Очевидно, что механизм коррозии зависит от механизма адсорбции. Основным контролирующим фактором последней является дисперсия частиц. Однако факторы, влияющие на дисперсию и размер частиц, воздействуя на механизм поверхностной адсорбции, влияют и на процесс коррозии [1]. В целом на процесс адсорбции существенное влияние оказывают адсорбционные силы и процессы, а также термодинамическое состояние поверхности, состояние адсорбционных слоев, изменение энергии Гиббса в соответствии с термодинамическими законами, пористая структура адсорбента, динамика адсорбции, процессы, происходящие на поверхности адсорбента и динамика заполнения объема пор. Исследование влияния поверхностной энергии является важной проблемой [2]. Величина поверхностной энергии зависит от величины энергии, приходящейся на единицу площади поверхности. Сила поверхностного натяжения зависит от энергии атомов и молекул, а также от влияния различных параметров и таких факторов, как кристаллические дефекты и состояние поверхности. Учитывая, что основными компонентами нефти являются углеводороды, а эти вещества обладают очень высокой энергоемкостью, рассмотрение влияния этого фактора на процесс является весьма важным и актуальным вопросом [3]. Наиболее важной частью общего исследования является исследование вопроса о том, как изменяются силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Эти силы зависят в первую

очередь от энергии и прочности связи, а также от кристаллографических параметров [4]. Необходимо учесть, что каждый из упомянутых факторов воздействует на определенную часть поверхности разнонаправлено [5]. Известно также, что внутренняя энергия оказывает существенное влияние на процесс адсорбции. Большое значение имеют также осмотическое давление, молекулярная концентрация, уровень заполнения поверхности, действие сил Ван-дер-Ваальса, равновесное давление, химический потенциал адсорбированного вещества, интегральное значение теплоты, величина адгезии, а также механизм диффузионных и релаксационных процессов [6].

Механизм коррозии во многом зависит от механизма адсорбции, которая является одной из начальных стадий коррозии. Основным контролирующим фактором в механизме скорости адсорбции является дисперсность частиц. Для характеристики дисперсии используется следующая формула [7]:

$$D_s = \frac{S}{V} = \frac{K_{sv}}{a}, \quad (1)$$

где $S = K_s \cdot a$, $V = K_v \cdot a_s$.

Очевидно, что факторами, влияющими на дисперсию, являются K_s и K_v — коэффициенты, характеризующие объем и площадь поверхности частиц.

$$S = 4\pi R^2 n^{\frac{2}{3}}; \quad V = \frac{4}{3}(\pi R_0^3 n), \quad (2)$$

где R_0 — радиус атомов и молекул в зависимости от поверхности и объема;

n — определяется числом атомов и молекул в частице.

Рассмотрим факторы, от которых в целом зависит механизм адсорбции:

- адсорбционные силы и процессы;
- термодинамическое состояние поверхности;

- влияние первого и второго законов термодинамики на энергию Гиббса;
- состояние сформированных адсорбционных слоев;
- пористая структура адсорбентов;
- динамика адсорбции;
- процессы, происходящие на поверхности адсорбента;
- термодинамика заполнения объема пор.

Первостепенное значение имеют процессы, происходящие на поверхности, и форма частиц, зависящая от кристаллической решетки. Сильное влияние оказывает поверхностная энергия [8]:

$$G_s = 4\pi\delta\left(\frac{3g}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}}, \quad (3)$$

где δ – поверхностное натяжение энергии, приходящейся на единицу поверхности;
 S – площадь поверхности;
 g – объем атомов и молекул.

Учитывая, что в состав нефти входят в основном углеводороды, эта формула принимает следующий вид:

$$G_s = \left(4\pi\delta\left(\frac{3g}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}}\right)^n. \quad (4)$$

Если дисперсия частиц меньше 0,5, то формула принимает вид:

$$G_s = \left(4\pi\delta\left(\frac{3g}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}} - nK_B T \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)\right)^n, \quad (5)$$

где K_B – эта величина, характеризующая дисперсность частиц.

Другим важным фактором является величина сил взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Одним из основных контролирующих факторов является величина адсорбции Гиббса, а также адсорбция, происходящая на определенной части поверхности. Здесь важную роль играют термодинамические параметры поверхности. Этими параметрами являются внутренняя энергия процесса – U , свободная энергия Гиббса – G , энтропия – S и химический потенциал. Внутренняя энергия влияет на адсорбцию:

$$U_s = TS_s + \delta S + \sum \mu_i n s_i. \quad (6)$$

В дифференциальной форме:

$$dU_s = TdS_s + \delta dS + \sum \mu_i d n s_i. \quad (7)$$

В однородных системах:

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i. \quad (8)$$

В гетерогенной системе:

$$U_s = TS_s + \delta S + \sum \mu_i n s_i. \quad (9)$$

Адсорбция на твердых поверхностях определяется следующим образом:

$$\pi = RT \int_0^p \Gamma d(\ln P). \quad (10)$$

При описании процессов, происходящих на поверхности, используют уравнения Лолмера, Хилла-де Бура и Файлера-Гуггенхайма. Адсорбция жидкости на любой твердой поверхности [9]:

$$\pi = \delta - \delta_0 = \int \Gamma_i d\mu_i = RT \int \Gamma_i d(\ln c). \quad (11)$$

Из этой формулы следует, что Γ – адсорбция – зависит от поверхностного натяжения, возникающего до и после адсорбции, и π – зависит от поверхностного давления. Отметим, что π – поверхностное давление – создает термодинамическое равновесие, которое в гомогенных системах описывается законом Генри:

$$\delta = \delta_0 - bc. \quad (12)$$

Согласно уравнению Гиббса:

$$-\frac{d\delta}{dc} = \frac{\Gamma RT}{c}, \quad (13)$$

где c – молекулярная масса растворенного вещества.

$$\pi\omega_0 = KT. \quad (14)$$

Для концентрированных растворов:

$$\pi(\omega - \omega_0) = nRT, \quad (15)$$

где ω_0 – площадь, приходящаяся на 1 моль растворенного вещества;
 n – молярная масса адсорбата.

Необходимо учитывать роль осмотического давления:

$$\pi_{0s} V_s = nRT = C_{m,s} RT, \quad (16)$$

где π_{os} – осмотическое давление на поверхности;
 V_s – объем адсорбционного слоя;
 $C_{(m,s)}$ – молекулярная масса вещества на поверхности.

Если применить уравнение Ван-дер-Ваальса к однородным системам:

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega - \omega_0) = RT, \quad (17)$$

$$\pi = \frac{RT}{b\theta(1-\theta)} - \frac{a\theta^2}{b^2}, \quad (18)$$

где a – коэффициент притяжения между двумя адсорбентами;

$\omega = I/\Gamma$ – площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой;

$b = I/\Gamma_m$ – коэффициент отталкивания;

$(\omega - \omega_0)$ – неадсорбируемые молекулы.

Если на слой воздействует газ, то:

$$K_H \cdot P = \theta, \quad (19)$$

где K_H – константа равновесия Генри;

θ – степень заполнения поверхности;

P – равновесное давление.

Если степень заполнения поверхности высокая, то формула принимает следующий вид:

$$l_{dol} = \frac{e}{RT} \int \delta d\pi \int \frac{d\theta}{\theta(1-\theta)^2}, \quad (20)$$

где $\theta = \frac{S_0}{S}$ – степень заполнения, зависящая от характеристик поверхности.

Если на поверхность воздействует молекула адсорбата, то вместе с газом:

$$K_p = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta}}. \quad (21)$$

В зависимости от характера взаимодействия двух поверхностей, приведенная выше формула принимает следующий вид:

$$PK_H = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \frac{2a\theta}{bRT}, \quad (22)$$

$$\ln(PK_H) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a\theta}{bRT}. \quad (23)$$

В зависимости от давления, приложенного к поверхности:

$$\frac{P}{P_0} (K_H P_0)^{-1} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta} - K_i \theta\right]. \quad (24)$$

Очевидно, что изменение механизма процесса адсорбции в зависимости от давления влияет на константу Генри. В этом уравнении P – давление и P_0 – давление пара на поверхности в зависимости от внутримолекулярного взаимодействия. Если на поверхность адсорбента не действует никакой газ, то формула принимает вид:

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^3}\right)(\omega - \omega_0) = RT. \quad (25)$$

Если на поверхности происходят такие процессы, как диссоциация, испарение, конденсация и т.д., адсорбция описывается следующим уравнением:

$$S_{s,dif} = \left(\frac{dS}{dn_s}\right)_{T,A}. \quad (26)$$

Связь с внутренней энергией выглядит таким образом:

$$U_{s,dif} = \left(\frac{dU_s}{dn_s}\right)_{T,A} = \left(\frac{dU_s}{dF}\right)_T. \quad (27)$$

Химический потенциал адсорбированного вещества:

$$\mu = \left(\frac{dF}{d\Gamma}\right)_T = \left(\frac{dU_s}{d\Gamma}\right)_T - T \left(\frac{dS_s}{d\Gamma}\right)_T = U_{s,dif} - TS_{s,dif}. \quad (28)$$

Химический потенциал адсорбированного вещества зависит от свойств вещества, состояния поверхности и внутренней энергии.

При адсорбции энтропия влияет на механизм процесса следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta S_s)}{dS} &= \frac{d\left(\frac{dF_s}{dS}\right)}{dv} = \left(\frac{d\mu}{dv}\right)_s = -R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \\ &+ RT \left(\frac{d \ln P}{dv}\right) + \frac{RT d \ln P}{dT}. \end{aligned} \quad (29)$$

При высоких значениях внутренней энергии можно записать:

$$-\frac{d(\Delta U_s)}{ds} = RT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_s - \frac{RT^2 d \ln P_0}{dT}. \quad (30)$$

Интегральное уравнение для теплоты при адсорбции выглядит следующим образом:

$$Q_\Sigma = \frac{1}{S} \int_0^\Gamma Q_{st} dS. \quad (31)$$

Адсорбция зависит и от того, какими – гидрофильными или гидрофобными свойствами – обладают участки поверхности адсорбента.

Для оптимальной и комплексной характеристики процесса адсорбции необходимо параллельно учитывать процессы адгезии нефтяных (углеводородных) пленок к поверхности стали трубопроводов. Существенным моментом является наличие гидрофобных и гидрофильных поверхностей при коррозии нефтепроводов. Коррозия протекает на всех типах поверхностей, однако, механизм адгезии существенно влияет на его характер.

Работа при адгезии:

$$W_a = WN, \quad (32)$$

где W – среднее значение энергии, вырабатываемой в одном соединении;

N – число связей на единицу площади при адгезии.

Большое значение здесь имеет теория процесса адгезии. Очень важно исследовать механизмы, посредством которых происходит адгезия, включая механические, химические, адсорбционные, а также электрические, диффузионные и релаксационные теории. Энергия, генерируемая в поверхностном слое, определяется следующим образом:

$$dU_S = T_S dS_S + \gamma d\Omega + \sum \mu_{i,S} n_{i,S}. \quad (33)$$

Ясно, что энергия поверхностного слоя при адгезии характеризуется температурой и энтропией поверхности T_S и S_S , Ω – геометрической формой поверхности, $\mu_{i,S}$ и $n_{i,S}$ – химическим потенциалом на поверхности, и γ – свободной энергией поверхности.

Удельная свободная энергия является очень важным фактором, характеризующим процесс поверхностной адгезии:

$$\gamma = \frac{dF_S}{d\Omega}. \quad (34)$$

Свободная энергия зависит от характера связи молекул. А связь между молекулами зависит от величины сил кулоновского взаимодействия:

$$f = \frac{q_1 q_2}{r^2}. \quad (35)$$

Сила межмолекулярной связи зависит от потенциальной энергии, которая, в свою

очередь, зависит от сил отталкивания и притяжения. Наличие индуктивных и дисперсионных сил между молекулами также существенно влияет на эту величину.

Связь между возбужденными молекулами записывается как потенциал Ленарда–Донса:

$$U_\Sigma = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}, \quad (36)$$

где a и b – силы притяжения между молекулами.

Тот факт, что твердая поверхность изотропна, имеет решающее значение:

$$d\delta = (\delta - \gamma) d \ln S - \Gamma_2 d\mu_2, \quad (37)$$

где δ и γ – поверхностное натяжение.

S – область, где происходит адсорбция;

μ_2 – химический потенциал.

Представим, что поверхностное натяжение действует в двух перпендикулярных, противоположных направлениях. Тогда формула свободной энергии приобретает вид:

$$d(SF_S)_{T,V,n} = \gamma^+ dS_1 + \gamma^- dS_1, \quad (38)$$

где F_S – энергия, приходящаяся на единицу поверхности.

Если поверхностное натяжение действует в одном направлении, то:

$$\gamma = \frac{d(SF_S)_{T,V,n}}{dS} = F_S + S \left(\frac{dF_S}{dS} \right)_{T,V,n}. \quad (39)$$

Если ($T, P, n = \text{const}$):

$$\gamma = \frac{d(SG_S)_{T,P,n}}{dS} = G_S + S \left(\frac{dG_S}{dS} \right)_{T,P,n}. \quad (40)$$

Следует отметить, что свободная энергия поверхности $\Delta H_{\text{когез}}$ тесно связана с когезией твердого тела и межатомными связями.

$$\gamma = \Delta H_{\text{когез}} \left(\frac{Z_S}{Z} \right) N_S, \quad (41)$$

где Z_S – координационное число объемного атома;

N_S – плотность атомов на поверхности.

Конечно, кристаллографические характеристики влияют на механизм адсорбции.

$$\alpha = \left\{ \left(\frac{1}{N_i} \right) \sum [h_{f,j} - (h_f(l))]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (42)$$

где N_i – количество атомов в продольных сечениях;

h_{fj} – длина в продольно распределенных частях;

$h_f(l)$ – среднее значение продольного распределения.

Общее распределение же следующее:

$$dN = 4\pi R^2 \left(\frac{N}{V}\right) W(R) dR, \quad (43)$$

где N – количество частиц в объеме;

N/V – среднее число частиц в единице объема;

W – размер радиуса.

Очевидно, что распределение частиц меняется в зависимости от радиуса. Это распределение влияет на все параметры.

Важнейшим параметром является воздействие газа на молекулы на поверхности в процессе коррозии. Молекулы газа, действующие на поверхность в определенный момент времени:

$$n = \left(\frac{N_A P}{2\pi\mu RT}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (44)$$

где N_A – число Авогадро;

μ – молекулярная масса газа;

R – универсальная газовая постоянная.

Скорость удара молекул газа о поверхность равна:

$$g_c = \frac{1}{4n_g g_T}, \quad (45)$$

где n_g – число молекул газа, действующих на единицу поверхности;

v_T – скорость теплоты.

Физическое моделирование механизма адсорбции невозможно без анализа действия механизма уравнения Генри. Уравнение Генри характеризует химический потенциал молекулы в адсорбционном слое:

$$\mu_g = \mu_{g,0} K_B T \ln(\rho \gamma_g), \quad (46)$$

$$\mu_a = \mu_{a,0} K_B T \ln(\rho \gamma_a)$$

$\mu_{g,0}, \mu_{a,0}$ – стандартный химический потенциал;

$\gamma_g = \gamma_a$ – активность молекул в адсорбционном слое.

Уравнение Генри показывает, что адсорбция зависит от массы и давления газа. Однако подходы Хютига могут быть использованы при физическом моделировании адсорбции:

$$\theta = \frac{C_x(1+x)}{1+C_x}. \quad (47)$$

Из этой формулы ясно, что скорость адсорбции существенно зависит от свободных молекул.

Разумеется, на физическое моделирование механизма адсорбции влияет состояние пор на адсорбируемой поверхности:

$$V_r = V_s - \int_R^\infty \pi(r-t)^3 l(r) dr. \quad (48)$$

Из вышеизложенного ясно, что механизм изменения адсорбции в порах зависит от размера пор V_r , общего объема пор V_s и величины радиуса пор $l(r)$.

Таким образом, зная условия эксплуатации наиболее долговечных деталей и используя выбранную физическую модель, можно прогнозировать работоспособность деталей, работающих в условиях коррозии.

В целом, решение проблем коррозии нефтепроводов предполагает анализ каждой стадии коррозии, особенно адсорбционной, которая является одной из важнейших стадий, а также параметров, которые на нее влияют.

Литература

1. Россина Н.Г., Попов Н.А., Жиликова М.А., Корелин А.В. Коррозия и защита металлов. – Екатеринбург: Издательство Уральского Университета, 2019. – 112 с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 2006. – 472 с.
3. Ярославцев О.В., Останина Т.Н., Рудой В.М., Мурашова И.Б. Коррозия и защита металлов. – Екатеринбург: Издательство Уральского Университета, 2015. – 91 с.
4. Сокоров И.О., Спиридонов Н.В. Физико-математическое моделирование процесса фреттинг-коррозии газотермических покрытий // Наука и техника. – 2007. – № 1. – С. 26-30.
5. Haruna K., Obot I.B., Ankan N.K., Sorour A.A. et al. Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 264. – P. 515-525. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.058>
6. Бурков П.В., Кундянова У.П. Моделирование ручейкового износа // Современные материалы, техника и технологии. – 2015. – №1. – С. 40-44.
7. Тазиева Р.Ф., Виноградова С.С., Журавлев Б.Л. (2013). Имитационное модели-



рование питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 23. – С. 274-279.

8. Особенности коррозии трубопроводов в условиях Западной Сибири [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://info-neft.ru/index.php?action=full_article&id=627, свободный.

9. Li T., Yang Y., Gao K., Lu M. Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of X65 pipeline steel // Mineral, Metallurgy, Material. – 2008. – V. 15, № 6. – P. 702-706. [https://doi.10.1016/s1005-8850\(08\)60274-1](https://doi.10.1016/s1005-8850(08)60274-1)

References

1. Rossina, N. G., Popov, N. A., Zhilyakova, M. A. & Korelin, A. V. (2019). *Corrosion and protection of metals*. Yekaterinburg: Publishing house of the Ural University.

2. Zhuk, N. P. (2006). *Course of the theory of corrosion and protection of metals*. Moscow: Metallurgy.

3. Yaroslavtsev, O. V., Ostanina, T. N., Rudoy, V. M. & Murashova, I. B. (2015). *Corrosion and Protection of Metals*. Ekaterinburg: Ural University Publishing House.

4. Sokorov, I. O., Spiridonov, N. V. (2007). Physical and mathematical modeling of the process of fretting corrosion of gas-thermal coatings. *Science and Technology*, (1), 26-30.

5. Haruna, K., Obot, I. B., Ankah, N. K., Sorour, A. A. et al. (2018). Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 515-525. <https://doi.10.1016/j.molliq.2018.05.058>

6. Burkov, P. V., & Kundyanova, U. P. (2015). Modeling of rib wear. *Modern materials, engineering and technology*, (1), 40-44.

7. Tazieva, R. F., Vinogradova, S. S. & Zhuravlev, B. L., (2013). Simulation modeling of pitting corrosion of chromium-nickel steels under potentiostatic conditions. *Bulletin of the Kazan Technological University*, (23), 274-279.

8. Features of pipeline corrosion in Western Siberia [Electronic resource] Access mode: https://info-neft.ru/index.php?action=full_article&id=627, free

9. Li, T., Yang, Y., Gao, K., & Lu, M. (2008). Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of X65 pipeline steel. *Mineral, Metallurgy, Material*, 15(6), 702-706. [https://doi.10.1016/s1005-8850\(08\)60274-1](https://doi.10.1016/s1005-8850(08)60274-1)

Информация об авторах

Абдуллаева Нурия Зилумхан кызы, к.т.н., доцент, Азербайджанский Технический Университет, г. Баку, Азербайджан

Махмудова Лейла Абды кызы, к.х.н., доцент, Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Nuriya Z. Abdullaeva, PhD of Technical Sciences, associate professor, Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

Leyla A. Makhmudova, PhD in Chemistry, associate professor, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan



СЕРТИФИКАЦИЯ

Сертификаты, выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации и ООО «КАРТЭК» в II квартале 2025 г.

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты соответствия	
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой брейкер NG B
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Понизитель трения NG FR-1
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Понизитель трения NG FR-2
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Смазочная высокоэффективная добавка для буровых растворов «GERTEKS-LUBE»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Многофункциональный ПАВ NG NECS-2
ООО «ГРИТ», г. Самара	Реагенты осадкообразующие терморегулируемые РОСТЕГ (марок А1, А2, А3, Б, В)
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Стабилизатор геля NG GS-1
ООО «НПО Спектр», г. Самара	Серия индикаторов на основе парамагнитных микросфер «МСВ 1 – МСВ 50» «МСН 1 – МСН 50»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Цинка бромид технический (раствор) «GERTEKS-BROMID-Zn»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой биоцид NG BioD
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	SPS-G Быстрорастворимый загуститель жидкости ГРП на основе полиакриламида
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	SPS-GXL Самосшивающийся эмульсионный заглаживатель
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Брейкер жидкий окислительный NG OB-2
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой гелеобразователь WGA NG-1
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Жидкий брейкер NG B-L
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Гелеобразователь WGA NG-4
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Капсулированный брейкер NG B-1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS Лигносульфонат-АСТ»



СЕРТИФИКАЦИЯ
ПРОДОЛЖЕНИЕ

Сертификаты на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти	
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой брейкер NG B
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Понизитель трения NG FR-1
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Понизитель трения NG FR-2
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Смазочная высокоэффективная добавка для буровых растворов «GERTEKS-LUBE»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Многофункциональный ПАВ NG NECS-2
ООО «ГРИТ», г. Самара	Реагенты осадкообразующие терморегулируемые РОСТЕГ (марок А1, А2, А3, Б, В)
ООО «2С», г. Москва	Кислотный состав МиР-2С
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Стабилизатор геля NG GS-1
ООО «НПО Спектр», г. Самара	Серия индикаторов на основе парамагнитных микросфер «МСВ 1 – МСВ 50» «МСН 1 – МСН 50»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Цинка бромид технический (раствор) «GERTEKS-BROMID-Zn»
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой биоцид NG BioD
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	SPS-G Быстрорастворимый загуститель жидкости ГРП на основе полиакриламида
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	SPS-GXL Самосшивающийся эмульсионный загелыватель
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Брейкер жидкий окислительный NG OB-2
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Сухой гелеобразователь WGA NG-1
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Жидкий брейкер NG B-L
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Гелеобразователь WGA NG-4
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Капсулированный брейкер NG B-1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS Лигносульфонат-АСТ»

Подписано в печать 01.06.2025. Формат 60х90 1/8. Печать офсетная. Бумага мелованная. Печ. л. 9.
Заказ 604/1. Отпечатано в ООО «Типография КоПринт»
Тел: +7 (499) 995-19-55. e-mail: koprintmsc@gmail.com

ИЛ «Центр физхимэкспертизы»

Испытательная лаборатория «ЦЕНТР СУДЕБНЫХ И НЕСУДЕБНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ И ИССЛЕДОВАНИЙ» (ИЛ «Центр физхимэкспертизы», Аттестат аккредитации ТЭК RU. 03 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