

**Тамбовский государственный технический университет
Всероссийский научно-исследовательский институт
использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина**



**II-я Международная конференция
«Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии»,
посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки
и техники РФ В.И. Вигдоровича**

27–29 октября 2021 года

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Тамбов 2021

**Tambov State Technical University
All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products,
Derzhavin Tambov State University**



II International conference

**“Actual aspects of electrochemistry, corrosion protection and ecology”
in memory of Honour Fellow of Science and Technique
of Russian Federation, Professor V.I. Vigdorovich**

27–29 October 2021

CONFERENCE MATERIALS

Tambov 2021



Владимир Ильич Вигдорович

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета
Академик РАН А.И. Завражнов

Программный комитет:

Академик НАН РК А.Б. Баешов	(г. Алматы, Казахстан)
Д.т.н. М.Н. Краснянский	(г. Тамбов, Россия)
Д.т.н. Д.Ю. Муромцев	(г. Тамбов, Россия)
Д.х.н. Ю.И. Кузнецов	(г. Москва, Россия)
Д.х.н. Н.Н. Андреев	(г. Москва, Россия)
Д.т.н., проф. А.К. Баешова	(г. Алматы, Казахстан)
Dr. Alec Groysman	(Haifa, Israel)
Д.х.н. А.Г. Бережная	(г. Ростов-на-Дону, Россия)
Д.х.н. С.М. Решетников	(г. Ижевск, Россия)
Д.х.н. А.Б. Шейн	(г. Пермь, Россия)
Д.х.н. А.В. Введенский	(г. Воронеж, Россия)
Д.х.н. Я.Г. Авдеев	(г. Москва, Россия)
Dr. Jürgen Abel	(Neuss, Germany)
Д.т.н. К.К. Полянский	(г. Воронеж, Россия)
Prof Judit Telegdi	(Budapest, Hungary)
К.х.н. Н.А. Поляков	(г. Москва, Россия)
Д.х.н. Л.Е. Цыганкова	(г. Тамбов, Россия)
Dr. M. Vigdorowitsch,	(Angara GmbH, Germany)
К.х.н. А.Р. Вартапетян	(ПАО "НК "Роснефть")
Н.Н. Ашенбреннер	(журнал и портал «Химическая техника» (chemtech.ru))

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Председатель организационного комитета
С.И. Лазарев, д.т.н., проф. (ТГТУ, г. Тамбов)**

**Заместитель председателя организационного комитета
Л.Е. Цыганкова, д.х.н., проф. (ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов)**

**Ученый секретарь
д.т.н. И.В. Хорохина (ТГТУ, г. Тамбов)**

**Ответственный секретарь
к.т.н. К.В. Шестаков (ТГТУ, г. Тамбов)**

Состав организационного комитета:

С.А. Вязовов, к.т.н., доцент (ТГТУ, г. Тамбов)
О.А. Абоносимов, д.т.н., доцент (ТГТУ, г. Тамбов)
Л.Г. Князева, д.х.н. (ВНИИТиН, г. Тамбов)
Н.В. Шель, д.х.н. (ТГТУ, г. Тамбов)
М.А. Кузнецов, д.т.н., доцент (ТГТУ, г. Тамбов)
M. Vigdorowitsch, Dr. (Angara GmbH, Germany)
Г.В. Редькина, к.х.н. (ИФХЭ РАН, г. Москва)
А.А. Урядников, к.х.н. (ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов)
Д.А. Родионов (ТГТУ, г. Тамбов)

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	11
<i>Vigdorowitsch M.</i> NANO-METAL STABILITY AND ITS OUTCOMES.....	12
<i>Авдеев Я.Г.</i> ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ Fe(III).....	16
<i>Groysman A.</i> TERMINOLOGY CONFUSION IN CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING	20
<i>Поляков Н.А., Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Малий И.В.</i> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ Cr(III)	21
<i>Попова А.А.</i> О РАСЧЕТЕ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ АДСОРБЦИИ АЛКАНОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ D-МЕТАЛЛОВ	25
СЕКЦИЯ «ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ»	28
<i>Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.</i> ИНДУЦИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ND-FE В ДИЦИАНАМИДНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ ВОДЫ	29
<i>Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б., Руднев А.В., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Шабанов А.К., Петриков С.С.</i> ВОЗМОЖНОСТЬ МОНИТОРИНГА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ПОМОЩИ ПЛАТИНОВЫХ ЧАСТИЦ С РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	34
<i>Попова А.А., Беданокоев Р.А.</i> КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ВОД.....	39
<i>Захарченко Т.К., Дернов Г.В.</i> ПОИСК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ФИКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ЛИТИЙ-АЗОТНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ	42
<i>Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.</i> РЕДОКС-ПОВЕДЕНИЕ АДСЛОЯ NO НА Pt(111) И ВИЦИНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ	46
<i>Зайцев О.И., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Pt И Au ИЗ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.....	51
<i>Жуликов В.В., Крутских В.М., Герасимов М.В.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ni-Re-P, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ	54
<i>Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА И КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ.....	59
<i>Алешина В.Х., Трофимова Е.Н., Абрашов А.А., Григорян Н.С.</i> ЧЕРНЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ.....	62
<i>Попова А.А., Беданокоев Р.А.</i> О ХАРАКТЕРЕ ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАССИВАЦИИ, ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОТЕНЦИАЛОВ ПЛОСКИХ ЗОН ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	66
<i>Чернявина В.В., Дышловая Я.А., Бережная А.Г.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ	69
<i>Щегольков А.В., Липкин М.С.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК WO ₃ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОВЕРХНОСТЯХ TI И ITO-ЭЛЕКТРОДОВ	73
<i>Шейн А.Б., Кичигин В.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОЙ ПАССИВАЦИИ СИЛИЦИДОВ КОБАЛЬТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ	78
<i>Сидякина Л.Е., Морозова Н.Б., Федосеева А.И., Введенский А.В.</i> РОЛЬ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Cu-Pd СПЛАВОВ В ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ. 83	83

<i>Косарев А.А., Калинин А.А., Кругликов С.С., Ваграмян Т.А., Касаткин В.Э.</i> МАКРО-И МИКРОРАСSEИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА И РАВНОМЕРНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ МЕДИ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ МАЛОГО ДИАМЕТРА..	87
<i>Белянская И.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В., Козадеров О.А.</i> ОКСИДЫ СЕРЕБРА И МЕДИ КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ	92
<i>Бочарникова М.Ю., Муртазин М.М., Грушевская С.Н., Введенский А.В.</i> АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК	95
<i>Беданокоев Р.А.</i> О СПОНТАННОМ ИЗЛУЧЕНИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ СИСТЕМ	99
<i>Баешова А.К., Баешов А., Жұмабай Ф.М., Турлыбекова М.Н., Лепесов К.К.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНА В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ЕГО ХЛОРИДОВ	103
<i>Джумиева А.С., Почкина С.Ю., Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КЭП Zn-ГРАФИТ ИЗ КИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	109
<i>Махина В.С., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> СОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	113
СЕКЦИЯ «АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ».....	118
<i>Редькина Г.В., Графов О.Ю.</i> ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ.....	119
<i>Урядникова М.Н., Цыганкова Л.Е., Родионова Л.Д., Урядников А.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛИ СТЗ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	122
<i>Сергиенко А.С., Редькина Г.В.</i> ЗАВИСИМОСТЬ АНТИКОРРОЗИОННЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНОК НА ЦИНКЕ ОТ МОРФОЛОГИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ	126
<i>Лучкин А.Ю.</i> ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ СФОРМИРОВАННОЙ НА МА8М В ПАРАХ 5-ХЛОРБЕНЗОТРИАЗОЛА	129
<i>А.В. Панова, Т.Э. Андреева, Я.Г. Авдеев</i> НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $HC1 \square H_3PO_4 \square H_2O \square Fe(III)$	131
<i>Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Урядников А.А.</i> УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА ИФХАН-114 ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦВЕТНЫМ МЕТАЛЛАМ.....	136
<i>Groysman A.</i> CORROSION AND SURFACE TREATMENT IN INDUSTRY: HISTORY AND INSIGHT INTO FUTURE.....	141
<i>Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А.</i> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ИСПЫТАНИЙ ПО ОЦЕНКЕ УСЛОВИЙ ВНУТРЕННЕЙ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБЪЕКТОВ ДОБЫЧИ ГАЗА	142
<i>Моисеева Л.С., Макаров А.П.</i> СЕРОВОДОРОДНАЯ КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	147
<i>Хижняков В.И., Негодин А.В.</i> АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕГРАДАЦИИ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ ТРУБНОГО СОРТАМЕНТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КАТОДНОГО ВОДОРОДА И РАБОЧЕГО ДАВЛЕНИЯ В ТРУБОПРОВОДЕ	153
<i>Цыганкова Л.Е., Урядникова М.Н., Шель Н.В., Костякова А.А.</i> ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ СЕРИЙ "ИНКОРГАЗ" И "АМДОР"	159

<i>Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Лучкин А.Ю.</i> СМЕСЬ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И БЕНЗОТРИАЗОЛА, КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КАМЕРНЫЙ ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ	165
<i>Бережная А.Г., Худолеева Е.С., Чернявина В.В.</i> ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	167
<i>Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.</i> СТАБИЛИЗАЦИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	171
<i>Урядников А.А., Урядникова М.Н., Губина Н.В., Козин Д.И., Патронова Е.В.</i> ПОДБОР ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ГРУНТОВКИ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-АКРИЛОВОЙ ДИСПЕРСИИ АКРАТАМ AS 07.1	175
<i>Князева Л.Г., Завражнов А.И.</i> НЕКОТОРЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ПРОБЛЕМЫ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	180
<i>Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Поляков Н.А.</i> ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ	185
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Ваграмян Т.А.</i> ПАССИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1 В ЛАНТАН-, МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕМ РАСТВОРЕ.....	187
<i>Бердникова Г.Г., Урядников А.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ СУЛЬФАТНОМ СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ.....	190
<i>Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Дорохов А.В., Курьято Н.А.</i> ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СОСТАВАМИ, СОДЕРЖАЮЩИМИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННУЮ ДОБАВКУ CORTEC VPCI-369	195
<i>Курьято Н.А., Дорохов А.В., Князева Л.Г.</i> ИНГИБИРУЮЩЕЕ КОРРОЗИЮ ДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	200
<i>Клепиков В.В., Петрашев А.И., Губашева А.М.</i> ЗАЩИТА ПОЧВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ТЕХНИКИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ	205
<i>Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ.....	210
<i>Цветкова И.В., Лучкин А.Ю.</i> ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ СТЗ В ПАРАХ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СМЕСЯХ	215
<i>Тинаева А.Е., Тинаева К.Е., Ильина Е.А., Козадеров О.А.</i> КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО АММИАКАТНО-ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	217
<i>Стрельникова К.О., Михалкина О.Г., Ваганов Р.К., Федотова А.И.</i> КОРРОЗИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ СРЕДЕ С СОВМЕСТНЫМ ПРИСУТСТВИЕМ H ₂ S И CO ₂	221
<i>Рыбина А.А., Чеботарев П.А., Осетров А.Ю., Зарапина И.В.</i> НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ.....	226
<i>Reshetnikov S.M., Pisareva T.A., Kharanzhevsky E.V., Gil'mutdinov F.Z., Borisova E.M.</i> EFFECT OF LASER TREATMENT OF UNALLOYED STEEL ON THE EFFICIENCY OF BENZOTRIAZOLE AS A CORROSION INHIBITOR IN A NEUTRAL MEDIUM	230
<i>Решетников С.М., Шабанова И.Н., Наймушина Е.А., Терехова Н.С., Холзаков А.В.</i> БЕНЗОТРИАЗОЛ И МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛ КАК ИНГИБИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ В МИНЕРАЛЬНОЕ МАСЛО	236

<i>Пономарев Д.А., Щербань М.Г., Красновских М.П.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ НОЖНИЦ КАПЕЛЬНОГО ПИТАТЕЛЯ СТЕКЛОФОРМУЮЩИХ МАШИН	242
<i>Панкратов И.С., Почкина С.Ю., Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ZN ПОКРЫТИЯ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ	246
<i>Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ АМИНОСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ.....	250
<i>Щербакова Е.А., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК РАСТВОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ	253
<i>Ковалюк Е.Н., Матофонов В.В.</i> О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ С ОТДЕЛЬНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ИХ МОЛЕКУЛ	257
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Кондратьева Н.Д.</i> БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	261
<i>Астахова Л.М., Бережная А.Г., Мицкая М.Н.</i> ОСТАТОЧНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ ТРАВЛЕНИЯ	264
<i>Газрати И.Б., Вансинвин Н.З., Нефедов А.Н., Акурпекова А.К., Абильмагжанов А.З.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 20 В ПРИСУТСТВИИ ПОВЫШЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ	269
<i>Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Абрамов А.Е.</i> НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	274
<i>Шель Н.В.</i> К ВОПРОСУ ОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ МАСЛЯНЫХ ПЛЕНОК.....	280
<i>Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Курьято Н.А.</i> ЗАЩИТА МЕДИ СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В АТМОСФЕРЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СТИМУЛЯТОРОВ КОРРОЗИИ.....	285
<i>Урядников А.А., Алехина О.В., Брыксина В.А., Лебедева А.А.</i> ПОВЫШЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ГРУНТ-ЭМАЛЕЙ ПОСРЕДСТВОМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК	290
СЕКЦИЯ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	295
<i>Николаевский В.А., Таныгина Е.Д.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛАУКОНИТА	296
<i>Корнев А.Ю., Князева Л.Г.</i> ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.....	301
<i>Алехина О.В., Урядникова М.Н., Урядников А.А.</i> СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ГЛАУКОНИТОМ БОНДАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	306
<i>Рязанов А.В.</i> ОБРАЗОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ АТМОСФЕРУ ВЕЩЕСТВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТАМБОВСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА.....	310
<i>Филиппова О.Б.</i> ГЛАУКОНИТ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЖИВОТНОВОДСТВЕ	314

<i>Зеленцова В.А., Дизендорф П.О.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (КАЛИНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ)	319
СЕКЦИЯ «МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»	323
<i>Лазарев С.И., Шестаков К.В., Хохлов П.А., Стрельников А.Е.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	324
<i>Шестаков К.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ БАРОМЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	327
<i>Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Михайлин М.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ СЛАБОИОНИЗИРОВАННЫХ МЕМБРАН	330
<i>Лазарев С.И., Богомолов В.Ю., Родионов Д.А., Вязовов С.А.</i> ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТИКОВ	335
<i>Котенев С.И., Лазарев Д.С., Абоносимов О.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОМИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ФОСФАТ СОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД	338
<i>Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Ковалева О.А., Луа. П., Рыжкин В.Ю., Хромова Т.А.</i> КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ	343
<i>Козадеров О.А., Козадерова О.А.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА КАТИОНА АММОНИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ.....	346
СЕКЦИЯ «НАНОМАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ»	350
<i>Висурханова Я.А., Иванова Н.М.</i> ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЕРРИТА МЕДИ (II)	351
<i>Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Абжалов Р.С., Абдуразова П.А.</i> ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ ПУТЕМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ	356

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

NANO-METAL STABILITY AND ITS OUTCOMES

Michael Vigdorowitsch¹⁻³

¹Angara GmbH. 40470 Düsseldorf, Germany.

²All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture. 392022 Tambov, Russia.

³Tambov State Technical University. 392000 Tambov, Russia.

Email: mv016@yahoo.com

Abstract

A thermodynamics-based approach to determination of stability conditions for metallic nano-ensembles is proposed. It is related to that [ultra-]dispersing the substance leads to changes in thermodynamic potentials (TPs) compared to those of a massive crystal of the same nature. This dimensional phenomenon consists of two components. Among those are a reduction of TPs due to vacancy-related effect and increase of TPs due to the surface tension effect. Even, linear, exponential and normal distributions of particles on their size in the ensemble have been considered. The resulting equations have been applied to the nano-ensembles of either In or Au particles. Presence of ultra-small particles in an ensemble makes the vacancy-related effect more apparent than the surface tension effect, what promotes the system stability. With decrease in a number of ultra-small particles, the vacancy-related effect drastically diminishes and can yield to the surface tension effect, thereby leading to the loss of stability.

Keywords: thermodynamic potential, nanoparticle, dispersing, stability, surface tension, vacancy, crystal

1. Introduction

The nano-hype arisen in the later 20th century [1, 2] enables one to trace to its origin [3, 4] appearing to have overshadowed a lot of works that had laid a fundament (for a brief review see [5]) not only for future advancements but also speculations. The space for the latter had to be reserved because of some disappointment related to often-to-meet instability of nanoparticles (NPs) whose reason represents the reverse side of the coin: while nanoparticles are mega-reactive, they do not strive to live long. On the one hand, the NP agglomeration is hard to overlook in a huge number of systems (for some of them, see [6, 7]). On the other hand, the nano-state of ultra-dispersed substance is to be characterized as intermediate [8] occupying a niche that separates a condensed macro-phase with a massive crystal size essentially exceeding 100 nm in every direction from particles in atomic or molecular form often and reasonably considered as a gas due to their interaction fashion. The intermediate state exists as long as it does not abandon the corresponding local energy minimum typically characteristic for, e.g., metal meta-stable (usually, fresh) surface with juvenile hyper-active adsorption centres [9].

Depending on the nature of NPs, one has to look for different ways to keep the NPs in such an intermediate state. Among those are, e.g., surface modification method, surfactant-assisted dispersion [10], employment of carriers [11] etc. Unlike such “contact” methods, there is an approach based on collective properties of nano-ensembles. Its basics were first considered in 2018 by Professor Vigdorovich [12], this work had a conceptual meaning to be elaborated in detail further and was first presented to the scientific audience as a trial balloon. Unfortunately, he couldn't continue this work. On the basis of his thermodynamic approach, there were considered purely metallic nano-ensembles for which [in]stability conditions were investigated and reported both in national journals [13, 14] and internationally [15].

2. Physics of metallic NP stability

Forces affecting stability of purely metallic NPs originate under normal conditions from two basic effects among whose are bulk- (vacancy-) related effect and the surface tension effect. The first one arises because of effective increase of vacancy concentrations in NPs compared to a massive crystal and contributes to the system stability whereas the second one proceeds from the increase of surface energy while passing from the massive crystal to nano-substance of the same nature and acts oppositely. Respective expressions for change in thermodynamic potentials compared to massive crystals, read

$$\delta E_V = -kTC_\infty V \int_{r_{min}}^{r_{max}} \left(e^{\frac{B\Delta v}{kT} \frac{1}{r}} - 1 \right) n(r) dr$$

and

$$\delta E_T = \frac{ABV(1 - c_\infty)}{N_A \rho_\infty} \int_{r^*}^{r_{max}} \frac{1}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r)} \frac{n(r)}{r} dr$$

where r is NP size, C_∞ is vacancy concentration in a massive crystal under normal conditions, Δv is volume change because of vacancies nucleation, B is the substance constant proportional to surface tension, ρ is density of the dispersed phase, A is atomic weight, and N_A the Avogadro number, $\alpha \equiv \frac{B\Delta v}{kT}$ is the parameter with dimension of length, r^* minimal integration limit possibly differing from r_{min} to avoid divergence the integral.

3. Results and discussion

Comparison of both effects shows that the vacancy-related effect normally overcomes the surface tension effect in absolute values (Fig. 1) with the difference of several orders of magnitude.

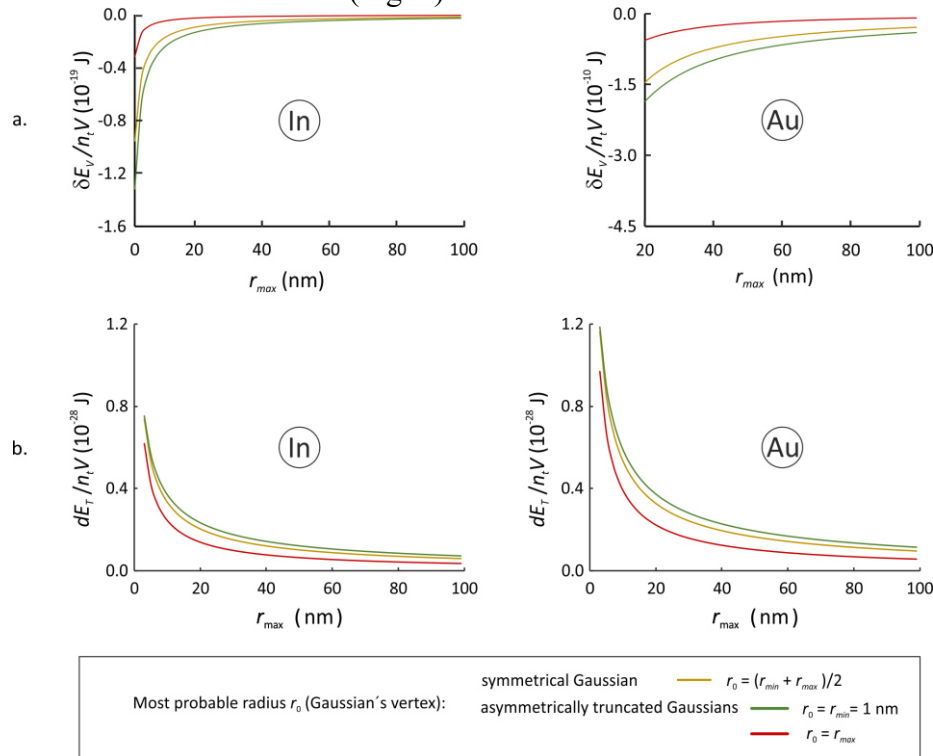


Fig. 1. Specific (per 1 particle): a) reduction due to vacancy-related effect and b) increase of TPs due to surface tension effect. Normal distribution of nano-particles on their radii.

Should ultra-small particles be removed from the system, the vacancy-related effect decreases by several orders of magnitude and begins to yield to the surface tension effect. This isn't surprising that these nano-effects exist because of the presence of ultra-small nanoparticles in an ensemble. A considerably greater number of vacancies for indium, taking into account its lower melting temperature compared to that for gold copes with maintenance of the vacancy-related effect as competitive with respect to its vis-à-vis. On gold, this does not appear to occur because of essentially smaller number of vacancies.

It is interesting to consider decomposition of both effects. Among affecting factors are present atomic weight, temperature factor (kT), density ρ_∞ and vacancy concentration C_∞ standard reference values for corresponding massive crystals, dimensional factor itself in the form of the integrals above to be calculated with particular nanoparticle distributions and comprising constant B as well (possibly as a multiplicative factor B/N_A in the case of the surface tension effect). Table 1 presents this for the normal distribution with a symmetrical Gaussian.

Table 1. Decomposition of specific change of TPs for the nano-ensemble with particles radii up from 1 nm (with a possible correction r^*) to 100 nm (ST – surface-tension effect, VR – vacancy-related effect)

Factor	Order of magnitude			
	ST		VR	
	In	Au	In	Au
<i>Overall order of magnitude</i>	-29	-28	-20	-10
Atomic weight A (kg/mole)	-1			
Density ρ_∞ (kg/m ³)	-4			
Vacancy concentration C_∞ (dimensionless)			-6	-17
Temperature factor kT (J)			-21	
Dimensional factor (N/m ² for ST and dimensionless for VR)	-24	-23	+7	+28

Thus, the dimensional factor is apparent in the case of vacancy-related effect and constitutes its essence.

4. Conclusions

The thermodynamic approach to determination of [in-]stability issues applicable to multi-sized nanoparticles systems considered as thermodynamic ensembles is proposed. The problem of nano-ensemble stability is solved on the basis of a thermodynamic approach extended beyond the Gibbs statistical mechanics through the particle-size-dependence of chemical potential.

The bulk- (or vacancy-) related factor and the surface tension factor compete with one another and configuring ultra-dispersed systems. The former contributes to the system's stability while the latter deteriorates it. Thermodynamically, this means the vacancy-related effect reduces of TPs while the surface tension promotes their increase.

Changes of TPs, while compared to those of massive crystals, for nano-ensembles have been calculated in quadrature and then analytically with certain nanoparticle distributions on their radii. In the cases of ensembles consisting of either indium or gold nano-particles, the biggest TP-reduction due to the vacancy-related effect arises in the case of exponential distribution (compared to even, linear and normal ones). The specific (per 1 mole at 300 K) reduction in its absolute value can be up to 10^6 J for indium and 10^{16} J for gold. The most apparent increase of TPs because of surface tension effect takes place with the linearly decreasing distribution on In ($5.7 \cdot 10^{-5}$ J) and with normal distribution on Au ($7.2 \cdot 10^{-5}$ J) provided the Gaussian vertex (the most probable particle radius) were shifted to the area of smaller radii, resulting in an asymmetrically truncated Gaussian with domination of ultra-small nanoparticles in their number. The results obtained refer to ultra-small nano-particles prevailing in the ensembles and, therefore, physically reasonable. Both partial effects as well as the total effect of TP change are more pronounced on gold. This is a consequence of the electronic subsystem properties determining the surface tension of metals, and atomic volume affecting both effects.

Existence of ultra-small particles in the ensemble makes the vacancy-related effect to dominate over the surface tension effect, the difference constitutes many orders of magnitude what conditions the nano-system stability. With decrease of ultra-small particle number, the vacancy-related effect diminishes and yield in certain cases to the surface tension effect (the results for gold serve as a good example). A total Gibbs energy thereby increases, resulting in the nano-system stability deterioration.

Speaking in general, nano-dispersing the substance whose particles are properly statistically distributed on their radii can promote chemical transformations with the energy barrier calculated above for indium and gold.

References

1. IAAM. Advanced Materials Laureate 2019: Professor Herbert Gleiter – one of the highest awards in the field of Advanced Materials (press-release). Ulrika, Sweden, 28.11.2019. <https://mb.cision.com/Main/17860/2975167/1152033.pdf>.
2. Nordmann A. Invisible Origins of Nanotechnology: Herbert Gleiter, Materials Science, and Questions of Prestige. *Perspectives on Science* 2009; 17(2):123-43.
3. Gleiter H, Marquardt P. Nanokristalline Strukturen – ein Weg zu neuen Materialien? *Z. Metallkunde* 1984; 75(4): 263-7.
4. Birringer R, Gleiter H, Klein H-P, Marquardt P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? *Phys Lett A* 1984; 102(8): 365-9.
5. Vigdorowitsch M. Thermodynamics and stability of metallic nanoensembles. Elsevier, 2021. In print.
6. Anand G, Saxena P. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2016; 149: 012201. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012201>
7. Zin V, Barison S, Agresti F, Colla L, Pagura C, Fabrizio M. Improved tribological and thermal properties of lubricants by graphene based nano-additives. *RSC Adv.* 2016; 6: 59477. <https://doi.org/10.1039/c6ra12029f>
8. Vigdorovich VI, Tsygankova LE, Osetrov AY. Nanostate of compound as basis for nanomaterial reactivity. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2011; 47(3): 410 – 5. DOI: 10.1134/S207020511103018X.
9. Vigdorovich VI, Strel'nikova KO. Suppression of nanoscale effects in nanomaterials by gas- and liquid-phase adsorbates. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2012; 48(3): 383 – 7. DOI: 10.1134/S2070205112030197
10. Deepika S. Nanotechnology implications for high performance lubricants. *SN Applied Sciences* 2020; 2: 1128. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2916-8>
11. Goscianska J, Olejnik A, Ejsmont A, Galarda A, Wuttke S. Overcoming the paracetamol dose challenge with wrinkled mesoporous carbon spheres. *J Colloid and Interface Science* 2021; 586: 673-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.137>.
12. Vigdorovich VI. Nanosystem industry and uncertainty principle. Proceedings of the X International Scientific and Innovation Conference of Young Researchers “Modern solid-phase technologies: theory, practice and innovation management”. 2018, Tambov, Tambov State Technical University.
13. Vigdorovich VI, Vigdorowitsch M, Tsygankova LE. To the Thermodynamic Characteristics of Nanosystems: Bulk (Vacancy-Related) Effect. *Vestnik Nacional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta “MIFI”* 2020; 9(6): 493–510. DOI: 10.1134/S2304487X20060115
14. Vigdorowitsch M, Tsygankova LE, Vigdorovich VI. To the Thermodynamic Characteristics of Nanosystems. II. Surface Tension Effect. *Vestnik Nacional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta “MIFI”* 2021; 10(2): 1–30. DOI: 10.1134/S2304487X21020127
15. Vigdorowitsch M., Tsygankova LE, Vigdorovich VI, Knyazeva LG. To the thermodynamic properties of nano-ensembles. *Materials Science & Engineering: B* 2021; 263C: 114897. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114897>

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ Fe(III)
SPECIFICITY OF THE MECHANISM OF CORROSION OF LOW-CARBON STEELS IN ACID SOLUTIONS CONTAINING Fe(III) SALTS

Авдеев Я.Г.
Avdeev Ya.G.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (Россия, Москва)
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Russia, Moscow)

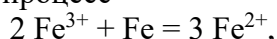
Аннотация: Коррозия стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), включает реакцию анодной ионизации металлического железа, протекающую в кинетической области. Катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся диффузионным контролем. Потенциометрия и циклическая вольтамперометрия платинового электрода в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), позволили установить, что катионы Fe(III) в этих средах связаны в комплексы с анионами кислотных остатков. Чем более прочные комплексы образуют катионы Fe(III), тем ниже их окислительная способность и коэффициент диффузии. Снижение коэффициента диффузии катионов Fe(III) в растворах минеральных кислот влияет на скорость стадии их восстановления на стали, протекающей с диффузионным контролем.

Abstract: It is established that during steel corrosion in mineral acid solutions containing Fe(III) salts, the anodic ionization of metallic iron proceeds in the kinetic region. The cathodic reaction combines the parallel and independent processes of the kinetically controlled hydrogen evolution and the diffusion-controlled reduction of Fe(III) cations to Fe(II). The potentiometry and cyclic voltammetry on a platinum electrode in acid solutions containing Fe(III) salts shows that Fe(III) cations in these media are bound into complexes with acid anions. The stronger the complexes formed by Fe(III) cations, the lower their oxidation potential and diffusion coefficient. The drop in the diffusion coefficient of Fe(III) cations in mineral acid solutions affects the rate of their diffusion-controlled reduction on steel.

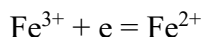
Ключевые слова: диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь.

Keywords: kinetics of diffusion, acidic corrosion, low-carbon steel.

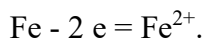
Промышленная эксплуатация растворов кислот часто сопряжена с накоплением в них солей Fe(III), что существенно повышает их агрессивность в отношении низкоуглеродистых сталей. Кроме этого, в таких средах резко снижаются возможности ингибиторной защиты сталей. В результате присутствия в растворах кислот сильного окислителя – соли Fe(III) в системе дополнительно реализуется процесс



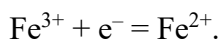
включающий катодную



и анодную реакции:



Информацию, необходимую для понимания деталей механизма коррозии сталей в кислых растворах, содержащих соли Fe(III), позволят дать потенциометрические и вольтамперометрические исследования поведения в этих средах инертного платинового электрода в ходе которых возможно провести количественную оценку их окислительной способности и подвижности в них катионов Fe(III). Важным термодинамическим параметром рассматриваемых систем является редокс потенциал (E), характеризующий их окислительную способность. В этих системах потенциал определяющей является равновесная реакция:



В наших исследованиях [1, 2] показано, что в растворах минеральных кислот значение E редокс пары Fe(III)/Fe(II) ниже теоретических. Величина $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ снижается в ряду: $\text{HClO}_4 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Наблюдаемый эффект определяется способностью анионов

минеральных кислот связываться с катионами Fe(III) в комплексные соединения, окислительная способность которых ниже, чем у гидратных комплексов. В соответствии с данными потенциометрии, наиболее прочные комплексы с катионами Fe(III) образуют фосфатные анионы.

Ценную информацию о свойствах растворов, содержащих катионы Fe(III), дает их исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) [3, 4]. С применением ЦВА платинового электрода показано, что в растворах кислот связывание катионов Fe(III) в фосфатные комплексные соединения снижает не только их окислительную способность, но и подвижность. В 2 М HCl + H₃PO₄ и 2 М H₂SO₄ + H₃PO₄, содержащих 0,10 М Fe(III), систематическое увеличение содержания H₃PO₄ приводит к снижению коэффициента диффузии катионов Fe(III) ($D_{\text{Fe(III)}}$) (рис. 1).

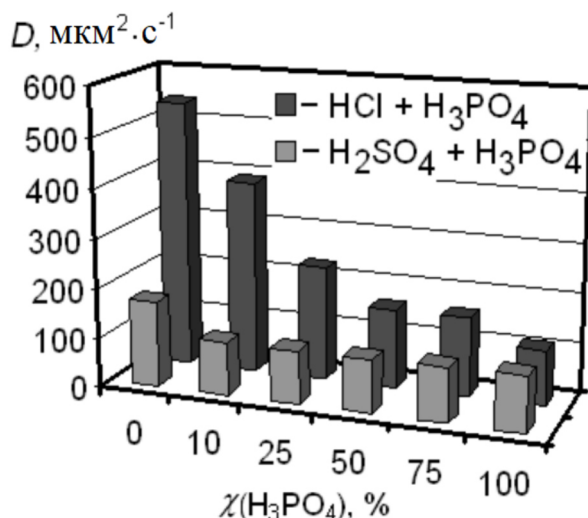


Рис. 1. Влияние концентрации H₃PO₄ на коэффициент диффузии катионов Fe(III) в системах HCl + H₃PO₄ + 0,10 М Fe(III) и H₂SO₄ + H₃PO₄ + 0,10 М Fe(III). $t = 25^\circ\text{C}$.

Таким образом, физико-химические параметры растворов кислот, содержащих соли Fe(III), во многом определяются их анионным составом. Чем прочнее анионы кислотных остатков связывают катионы Fe(III) в комплексные соединения, тем сильнее снижение окислительных свойств раствора и подвижности в нем агрессивного компонента – Fe(III). Связывание катионов Fe(III) в комплексные соединения компонентами кислотного раствора меняет термодинамические и кинетические характеристики таких систем. Наблюдаемый эффект позволяет прогнозировать и контролировать свойства растворов кислот, содержащих соли Fe(III). Введение в эти среды фосфорной кислоты при диссоциации, генерирующей анионы, склонные к образованию комплексов с Fe(III), может существенно снизить агрессивность таких растворов. По-видимому, наиболее опасно накопление Fe(III) в широко используемых растворах HCl и H₂SO₄, поскольку оно будет сильно увеличивать агрессивность этих сред.

Коррозия низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), определяется тремя парциальными независимо протекающими реакциями: катодным восстановлением H⁺ и катионов Fe(III) до Fe(II), а также анодной ионизацией железа [5]. С применением вольтамперометрических исследований стального дискового электрода показано, что коррозия в этих условиях протекает в области активного растворения металла (рис. 2).

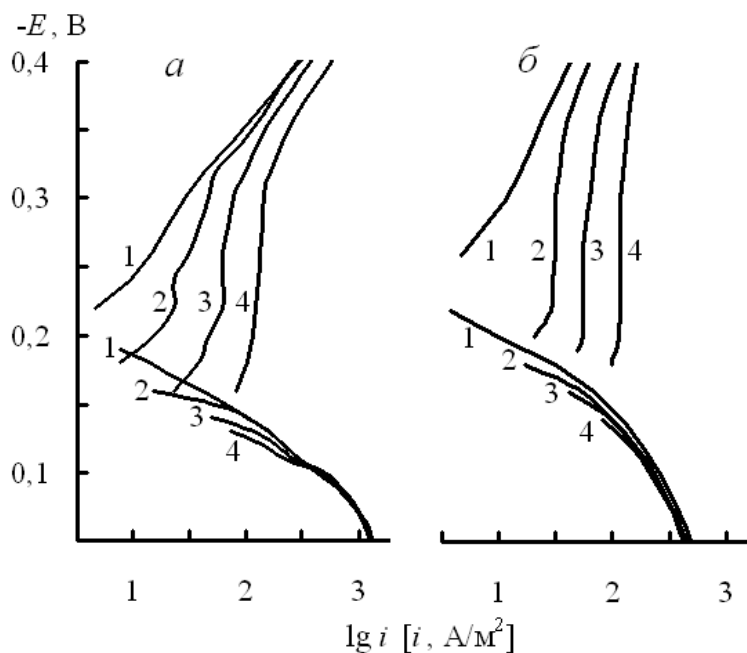


Рис. 2. Поляризационные кривые вращающегося дискового электрода (сталь Ст3, 460 об./мин) в 2,0 М H_2SO_4 (а) и 2,0 М H_3PO_4 (б), содержащих Fe(III), М: 1 – 0, 2 – 0,02, 3 – 0,05, 4 – 0,10. $t = 25^\circ\text{C}$

Реакции катодного восстановления H^+ и анодной ионизации железа характеризуются кинетическим контролем, а реакция восстановления Fe(III) – диффузионным. Исследование катодного восстановления Fe(III) на стальной поверхности с применением вращающегося дискового электрода показывает, что ускоряющее действие на катодную реакцию оказывает увеличение содержания в растворе Fe(III) и частоты вращения электрода, облегчающей подвод раствора к поверхности металла. Зависимость скорости реакции от частоты вращения диска хорошо описывается уравнением Левича [5]:

$$i_d = 0,62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2},$$

где z – число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, F – число Фарадея, C^* – концентрация Fe(III) в глубине раствора, D – коэффициент диффузии электроактивной частицы, ν – кинематическая вязкость жидкости, n – угловая скорость вращения диска. При этом данные электрохимических исследований находятся в хорошем соответствии с результатами исследования коррозии по массопотере образцов металла, согласно которым увеличения содержания Fe(III) в растворе кислот ускоряет коррозию стали.

Стимулирующее действие катионов Fe(III) на катодную реакцию низкоуглеродистых сталей и, как следствие, общую их коррозию сильнее проявляется в растворах H_2SO_4 , чем H_3PO_4 [5]. Наблюдаемый эффект является результатом более сильного связывания Fe(III) в комплексы анионами фосфата, чем сульфата. Оно снижает их окислительную способность и, что особенно важно для реакций, протекающих в диффузионном режиме, подвижность в агрессивной среде. Наглядной иллюстрацией такого положения является моделирование с применением уравнения Левича и использованием $D_{\text{Fe(III)}}$, измеренных методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 , зависимостей тока восстановления Fe(III) от частоты вращения стального диска (рис. 3). Наблюдается хорошая сходимость экспериментальных и теоретических данных, а токи восстановления катионов Fe(III) в растворе H_2SO_4 выше, чем в H_3PO_4 .

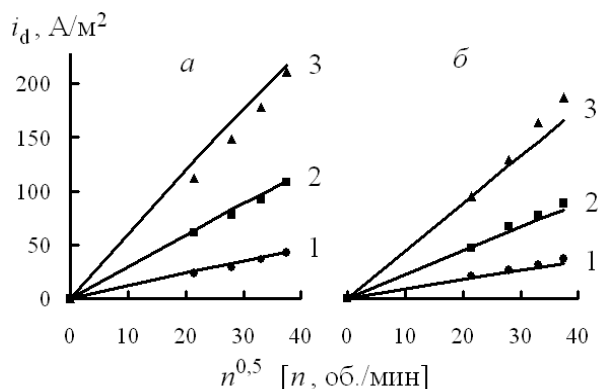


Рис. 3. Зависимость плотности диффузионного тока от частоты вращения дискового электрода (сталь Ст3) в 2,0 М H₂SO₄ (а) и 2,0 М H₃PO₄ (б), содержащих Fe(III), М: 1 – 0, 2 – 0,02, 3 – 0,05, 4 – E = -0,300 В, t = 25°С. Точки – экспериментальные данные, линии – расчетная зависимость.

Заключение

Физико-химические параметры растворов кислот, содержащих соли Fe(III), во многом определяются их анионным составом. Анионы кислотных остатков могут прочно связывать катионы Fe(III) в комплексные соединения, тем самым снижая их окислительную способность и подвижность в растворе. Связывание Fe(III) в комплексные соединения компонентами кислотного раствора меняет термодинамические и кинетические характеристики таких систем. Это позволяет прогнозировать и контролировать свойства растворов кислот, содержащих соли Fe(III). Вводя в эти среды кислоты при диссоциации генерирующие анионы склонные к образованию комплексов с Fe(III) можно существенно снизить агрессивность растворов.

Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих Fe(III), реализуется в результате протекания трех парциальных реакций: анодной ионизации железа, катодного восстановления протонов и катионов Fe(III). Две из них характеризуются кинетическим контролем, а последняя – диффузионным. Наличие в растворах кислот Fe(III) существенно ускоряет коррозию, что является следствием преимущественного растворения им катодной реакции. В этих средах коррозия сталей чувствительна к влиянию конвективного фактора, что характерно для процессов с диффузионным контролем.

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список использованной литературы

1. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Kuznetsov Yu.I. A potentiometric study of an H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O system containing Fe(III) and Fe(II) cations. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2018. V. 7. № 3. P. 366-375. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-7.
2. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. Effect of anionic composition of solutions of mineral acids containing Fe(III) on their oxidizing properties. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2019. V. 8. № 1. P. 139-149. doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-1-12.
3. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Yurasova E.N. A study of the H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O–Fe(III) system by cyclic voltammetry. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2019. V. 8. № 2. P. 411-421. doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-2-18.
4. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. Cyclic voltammetric study of the HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III) system. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020. V. 9. № 2. P. 538-549. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-9.
5. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E. Characteristics of the Mechanism of Corrosion of Low-Carbon Steels in Acid Solutions Containing Fe(III) Salts. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 95. № 6. P. 1128-1136. doi: 10.1134/S0036024421060029

TERMINOLOGY CONFUSION IN CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING

Alec Groysman

Technion (The Israel Institute of Technology), Haifa, Israel

Abstract

During the long teaching of the subject of corrosion in universities and colleges, I came across astounding situations in which scientists and engineers called the same things by different names or used wrongly and confused some designations and definitions in corrosion science and engineering. For example, some engineers confuse cathodic and anodic protection; absolute, reversible, and stationary electrode potentials; standard hydrogen electrode and normal hydrogen electrode.

Some people do not understand if there is any difference between stainless steel and “Nirosta”; between two chemical elements niobium (Nb) and columbium (Cb); the differentiation among electrolytic, galvanic, voltaic, electrochemical, and corrosion cells. We can even meet such confusions in monographs, text books, and papers on corrosion.

We come across with nine different terms defining the one *dealloying* phenomenon. Nobody wonders how the use of such synonyms in our language began. However, in corrosion science and engineering such situations may lead to confusion.

Some terms are misleading. Why do we call by *graphitic corrosion* the dealloying phenomenon when iron leaches but carbon remains in the cast iron? And not *deironification*?

Only because of agreeing among scientists to use some terms historically wrongly?

We entered into the labyrinth of terminology using such words like *superalloys*, *high performance alloys*, *superaustenitic*, *superduplex*. Try to find the explanations of these words. All these terms and questions, and ambiguity in terminology brought me to thinking about clarification of this situation in corrosion science and technology.

The recent event which happened with one of my students forced me to write this paper. He reported at the conference in one oil company about the definition of efficiency of sacrificial (Al-Zn) ring bracelets for corrosion control of the outer surface of submerged coated pipeline made from carbon steel transporting crude oil in the Caspian Sea. Several engineers from the oil company pointed to the student to replace the term *cathodic* onto *anodic* protection. The student was frustrated because he was taught that this case was cathodic protection. The problem of such engineers is that they “*do not know what they do not know*”.

The aim of this work is to clear up confusion. Thus, you are invited into the thinking to make out and find the solution in terminology both in corrosion science and engineering, and electrochemistry.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ Cr(III)
FUNCTIONAL PROPERTIES OF COMPOSITION
COATINGS FROM Cr (III) SOLUTIONS**

Поляков Н.А.¹, Ботрякова И.Г.¹, Глухов В.Г.¹, Малий И.В.^{1,2}
Polyakov N.A. Botryakova I.G., Glukhov V.G., Maliy I.V.

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия, г. Москва)*

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)*

²*Mendeleev University of Chemical Technology (Russia, Moscow)*

E-mail: grottopna@mail.ru

Аннотация: Обобщены имеющиеся данные о функциональных свойствах композиционных электрохимических покрытиях на основе хрома из растворов его трехвалентных соединений. Показаны новые возможности для получения более износостойких, твердых, коррозионностойких, супергидрофобных хромовых покрытий путем внедрения в матрицу хрома частиц второй фазы, а также целенаправленного регулирования свойств образующихся композитов.

Ключевые слова: хромирование, композиционные покрытия, износостойкие покрытия, супергидрофобные покрытия.

Abstract: The available data on the functional properties of composite electrochemical chromium coatings from solutions based on Cr(III) are summarized. New possibilities are shown for obtaining more wear-resistant, hard, corrosion-resistant, superhydrophobic chromium coatings by introducing dispersed particles into the chromium matrix, as well as regulation of the properties of the resulting composites.

Keywords: chromium plating, composition coatings, wear-resistant coatings, superhydrophobic coatings.

В работе обобщены имеющиеся данные о функциональных свойствах композиционных электрохимических покрытиях на основе хрома из растворов его трехвалентных соединений, в первую очередь, сульфатно-оксалатных электролитов [1-3]. Хромовые покрытия по своим защитно-декоративным свойствам, твердости, износо- и коррозионной стойкости, себестоимости нанесения и др. во многом не имеют альтернатив среди других электролитических осадков. Однако экологическая опасность электролитов на основе соединений Cr(IV), которые в основном применяются для нанесения покрытий, по-прежнему оставляет актуальной задачу поиска их замены. Такой альтернативой, как известно, до сих пор видятся электролиты на основе Cr(III).

В то же время, получение композиционных покрытий из растворов-суспензий Cr(III) может быть облегчено в сравнении с растворами Cr(VI) вследствие особенностей кинетики роста осадков: меньшей толщины катодной пленки из полупродуктов восстановления ионов хрома, большей скорости роста покрытия, меньшей агрессивности растворов и т.д. Это открывает новые возможности для получения более износостойких, твердых, коррозионностойких, супергидрофобных покрытий путем внедрения в матрицу хрома частиц второй фазы, а также целенаправленного регулирования свойств образующихся композитов.

Причем согласно литературным данным при электролизе растворов Cr(III) на поверхности катода образование катодной пленки также возможно, но, по-видимому, толщина этой пленки меньше в сравнении с пленками, формирующимися при электроосаждении хрома из растворов Cr(VI), что может способствовать включению частиц второй фазы в покрытие. Электролиты хромирования на основе Cr(III) позволяют получать сравнительно высоконаполненные композиционные покрытия. В [4] обсуждались факторы, влияющие на формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов.

Введение в сульфатно-оксалатные электролиты Cr(III) твердых наночастиц (40-60 нм) диэлектриков Al_2O_3 и SiO_2 , а также полупроводника SiC в концентрации до 5 г/л, позволяет получать осадки хрома с содержанием второй фазы до 10 и более масс.%. Включение частиц в покрытие повышает его износостойкость в среднем в 2 раза. Если для покрытий без частиц Табер-индекс составляет 1,6-1,8 мг/1000 циклов, то при введении частиц он снижается до 0,6...0,8 мг/1000 циклов. Для сравнения потери металла при испытании по методу Табера износостойких хромовых покрытий, полученных из стандартного электролита Cr(VI), составляют около 3,3 мг/1000 циклов. При этом включение Al_2O_3 , SiO_2 и SiC повышает микротвердость хромовых покрытий с 9,6-9,9 ГПа только до 10-11 ГПа. Морфология и внешний вид таких покрытий определяется электропроводностью частиц. Частицы диэлектриков способствуют получению более сглаженных осадков и появлению голубоватого оттенка покрытий, более характерного осадкам из электролитов Cr(VI), чем из растворов Cr(III). Добавки же частиц полупроводника SiC, вследствие возможности выделения металла на них, приводит к формированию матовых покрытий с более развитой морфологией поверхности.

Несомненный интерес представляют данные о включении в осадки хрома из сульфатно-оксалатных электролитов частиц детонационного наноалмаза и физико-механических свойствах таких покрытий. Известно, что добавки наноалмазов к электролитам шестивалентного хромирования применяются в промышленности, улучшая, как минимум, износостойкость покрытий. Однако дискуссия о включении частиц в осадки хрома и механизме их влияния ведется до сих пор. В сульфатно-оксалатный электролит вводили в количестве до 1,5 г/л наночастицы алмаза трех типов, отличающиеся методом очистки и обладающие разной гидрофильностью и электропроводностью, кроме того вводили алмазную шихту до ее очистки. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа количество алмаза в полученных покрытиях составляет 5-7 масс.% (12-19 ат.%). Причем на изображениях поверхности, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, видно равномерное распределение по поверхности агломератов частиц размером до 100-200 нм. Добавки наночастиц алмаза существенно не влияют на морфологию поверхности осадков хрома. Однако равномерное распределение частиц алмаза и алмазной шихты по поверхности композиционных хромовых покрытий, по-видимому, определяет повышенную микротвердость данных покрытий. На рис. 1 для примера приведены сравнительные данные по микротвердости покрытий хромом с наночастицами алмаза хлорнокислой очистки и хромовых покрытий без частиц, полученных при разных плотностях тока. Микротвердость таких покрытий значительно превосходит микротвердость чистых хромовых покрытий.

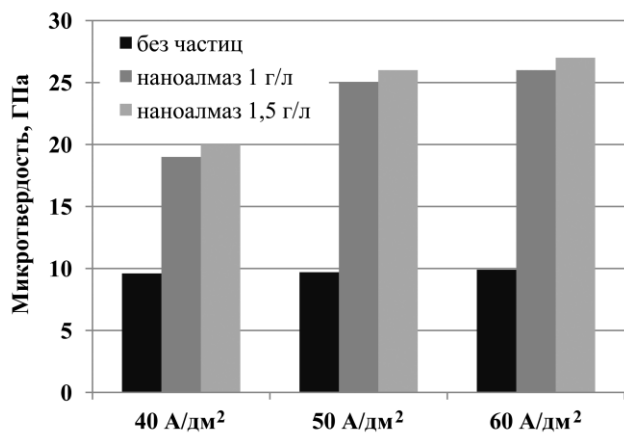


Рис. 1. Микротвердость покрытий хром-алмаз (пояснения в тексте)

Высокая скорость роста покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) – до 3 мкм/мин, позволяет использовать их для получения алмазного режущего инструмента с гальванической связкой, поскольку толщина металлической матрицы в этом случае должна составлять не менее 2/3 размера алмаза фракции до 500 мкм. Так, были получены положительные данные по формированию подобных покрытий на трубчатых сверлах с применением алмазов размером 80-100 мкм и двуслойной гальванической связки никель/хром. На первом этапе проводили первичное закрепление алмазов на стальной, медной или латунной основе

никелем из сернокислого электролита с добавками пиридинкарбоновых кислот [5] и

первичное их заравнивание из высокоскоростного аминоексусного электролита никелирования с добавкой пиколиновой кислоты, снижающей внутренние напряжения в никеле [6], а на последнем этапе наносили слой хрома из сульфатно-оксалатного электролита. Такая гальваническая связка никель (70 мкм) / хром(20 мкм) для алмазов размером 100 мкм менее трещиновата и позволяет существенно продлить срок службы трубчатого сверла для обработки лабораторного стекла и ситаллов. На рис. 2 для примера представлены изображения поверхности и торца трубчатого сверла с таким покрытием.

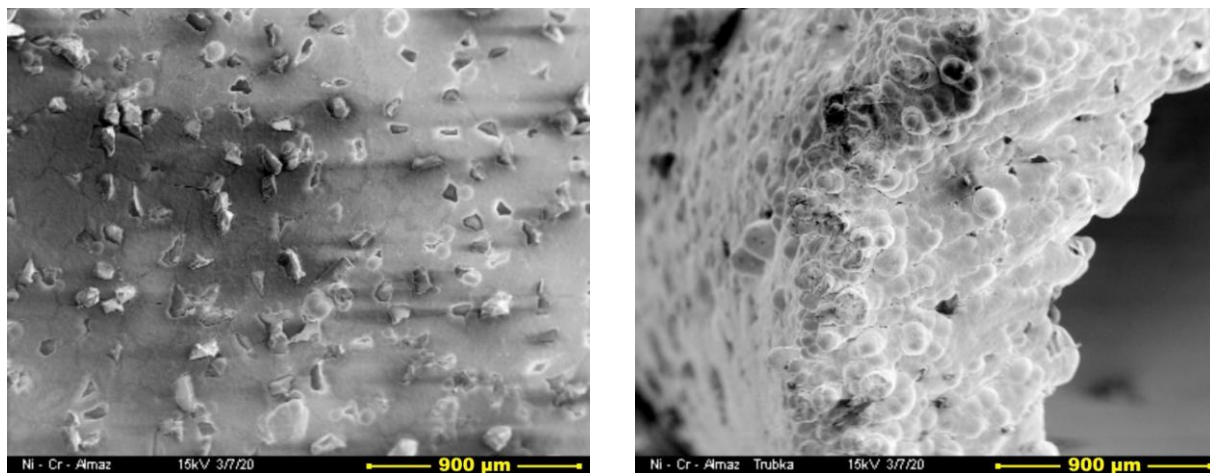


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности покрытий никель(70 мкм)/хром(20мкм)-алмаз для трубчатых сверл

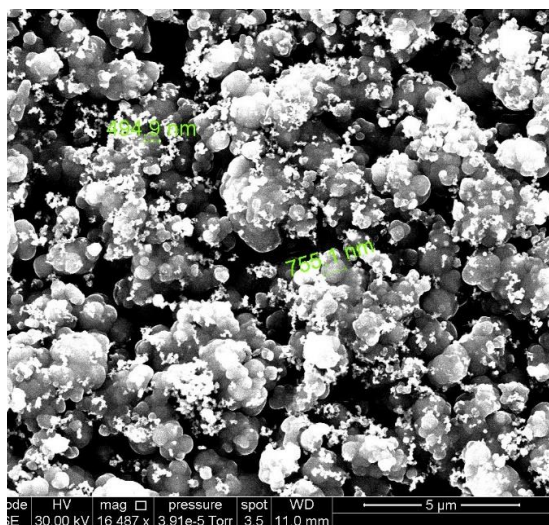


Рис. 3. СЭМ-изображения развитой поверхности композиционного электрохимического покрытия Cr- Nb₂N, Ta₂N

Введение в электролит Cr(III) электропроводящих наночастиц: проводников, например, Nb₂N, Ta₂N или, как упоминалось выше, полупроводников SiC, в количестве 5-40 г/л приводит к развитию поверхности осадков хрома. Причем распределение частиц в поверхностном и объемном слоях, определенное микрорентгеноспектральным анализом, путем механического снятия части покрытия в аналитической камере, сравнительно равномерное и достигает 5-7 масс. %. Развитие поверхности осадка приводит к смещению пределов рабочих плотностей токов, в которых получают качественные покрытия, с 30-60 А/дм², до 60-90 А/дм². При этом стоит отметить, что добавки Nb₂N и Ta₂N понижают микротвердость осадков хрома до 6-8 ГПа. Однако такие развитые поверхности (рис. 3) после их обработки в 10 мМ растворе стеариновой кислоты в этиловом спирте приобретают супергидрофобные свойства.

Наилучшие результаты с точки зрения супергидрофобных свойств были получены для покрытий Cr-Nb₂N, Ta₂N, полученных из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) с добавкой смеси 1:1 наночастиц 5 г/л. Толщина пленки стеариновой кислоты на покрытиях, оцененная методами скретчинга на атомно-силовом микроскопе и эллипсометрии, составляет около 12-20 нм. Угол смачивания таких покрытий линейно возрастает с увеличением плотности тока осаждения (рис 4). А время до появления первых очагов коррозионного поражения в ходе испытаний образцов с покрытиями в камере соляного тумана составило около 100 часов.

Следует отметить, что в целом защитная способность несупергидрофобных хромовых покрытий из растворов Cr(III) по отношению к стали невелика, как и твердых износостойких покрытий из электролитов Cr(VI), поскольку они являются катодными и при наличии высокой пористости и трещиноватости ускоряют коррозию металла основы. Само по себе соосаждение с хромом дисперсных частиц, как правило, не приводит к улучшению

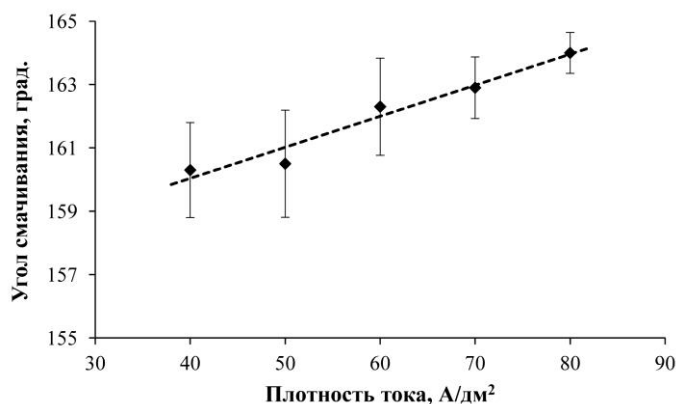


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания покрытий Cr-Nb₂N, Ta₂N от плотности тока осаждения

коррозионных характеристик композиционных покрытий [7-8]. Следы коррозии стальной основы, покрытой 10-20 мкм хрома, в камере соляного тумана проявляются обычно уже в первые часы испытаний.

Однако еще одним из возможных путей повышения защитной способности хромовых покрытий является введение в растворы Cr(III) добавок водорастворимых мономеров, способных полимеризоваться на катоде и включаться в растущий осадок хрома. В работе [9] была

показана возможность получения таких металлополимерных покрытий из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) с добавками капролактама, анилина и акриламида. Защитная способность данных металлополимерных покрытий оказывается выше вследствие их существенно меньшей пористости.

Таким образом, улучшение и регулирование различных функциональных свойств хромовых покрытий из растворов Cr(III) возможно путем введения в их состав соответствующих дисперсных частиц.

Список использованной литературы

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr(III) // Защита металлов. – 1998. Т. 34. № 2. – С. 117-122.
2. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение хрома и его сплавов из сульфатных растворов Cr(III) // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. Т. 9. № 3. – С. 17-24.
3. Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P. and Safonov V.A. Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes // Electrochimica Acta. 2010. V. 56. Iss. 1. – P. 145-153.
4. Поляков Н.А. Формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов на основе Cr(III) // Электрохимия. – 2016. Т. 52. № 9. – С. 963-979.
5. Патент № 2020102024. Наркевич Е.Н., Поляков Н.А. Электролит блестящего никелирования с низкими внутренними напряжениями. Заявл. 20.01.2020.
6. А.с. № 1357463. Агеенко Н.С., Тумакова О.С., Ахметов М.Х., Гордина Л.Д., Скударнов В.А. Электролит для нанесения никелевых покрытий. Оpubл. 07.12.1987.
7. Поляков Н.А., Данилов А.И., Полукаров Ю.М. Коррозионно-электрохимическое поведение композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) // Практика противокоррозионной защиты. — 2012. — № 2(64). — С. 66–70.
8. Поляков Н.А., Абрашов А.А., Паутов Д.В., Данилов А.И. Защитная способность композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr(III) с добавками наночастиц SiC, Al₂O₃, SiO₂ и MoS₂ // Практика противокоррозионной защиты. — 2013. — № 4(70). — С. 63–65.
9. Vetlugin N.A., Polyakov N.A. Influence of water-soluble monomers on the corrosion protection ability of chromium coatings obtained from Cr(III)-based solutions // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2018. — Vol. 7, no. 4. — P. 570–581.

УДК 546.137:546.82/83

ББК 24.5

**О РАСЧЕТЕ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ АДСОРБЦИИ
АЛКАНОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ D-МЕТАЛЛОВ
ABOUT DIFFERENTIAL CAPACITANCE CURVES CALCULATION FOR THE
ALKANOLS ADSORPTION ON THE D-METALS SURFACE**

Попова А.А.

Popova A.A.

*Майкопский государственный технологический университет (Россия, г. Майкоп)
Maykop State University of Technology, (Russia, Maykop)*

Аннотация: С использованием теории адсорбции А.Н. Фрумкина с привлечением модельного подхода Алексеева-Попова-Колотыркина проведен расчет кривых дифференциальной емкости для некоторых переходных металлов в растворах насыщенных спиртов. Установлено влияние параметра межмолекулярного взаимодействия на вид и количество пиков на исследуемых зависимостях. В результате квантово-химического моделирования анионного комплекса определен характер его взаимодействия с адсорбционно-электрохимическими структурами, возникающими на поверхности поляризуемого d-металла на начальных стадиях анодного оксидообразования.

Abstract: The calculation of differential capacitance curves has been made for some transition metals in alcohol solutions using Frumkin and Alekseev-Popov-Kolotyrykin models of adsorption. The effect of the intermolecular interaction parameter on the peaks type and number is established. The character of the interaction between anion complex and adsorption-electrochemical structure formed on the d-metal surface early on anode oxide formation is defined by the quantum-chemical modeling.

Ключевые слова: дифференциальная емкость, адсорбция, органические среды, спирты, переходные металлы, анодная поляризация

Keywords: differential capacitance, adsorption, organic media, alcohols, transition metals, anodic polarization

Исследование емкости электродов при поляризации широко используется в электрохимической практике [1,2] и позволяет получить ценную информацию об адсорбции растворителя на границе раздела *Me, Ox/L*.

В последнее время предпринимаются многочисленные попытки оптимизации кривых дифференциальной емкости с применением статистических методов и переводом изотерм адсорбции в экспоненциальный, логарифмический и квазилогарифмический вид. Модельные кривые имеют хорошую сходимость с экспериментальными данными.

Измерение емкости переходных металлов при анодной поляризации в нейтральных средах осложнено образованием на поверхности толстых оксидных пленок. Но успешно используется описание *C, φ* – кривых с помощью адсорбционного параметра, совпадающего по смыслу с потенциалом нулевого заряда [3,4].

Разработка в качестве модельных сред серии электролитных растворов безводных насыщенных спиртов позволяет получать на исследованных металлах тонкие наноразмерные пленки со значительно меньшей скоростью, чем в водных средах, что повышает стабильность систем и позволяет исследовать ранние стадии накопления пленок на поверхности переходных металлов с учетом адсорбционных взаимодействий.

Так как насыщенные спирты являются аналогами воды ввиду общей структуры *ROH*, то полученные сведения о кинетике и механизме анодных реакций могут быть распространены и на водные среды, где исследование адсорбционных процессов на ранних стадиях достаточно проблематично вследствие высоких скоростей развития новой фазы.

Измерение емкости электродов из *Ti, Zr, V, Nb, Ta*, проведенные в 0,1 М перхлоратных и периодатных растворах насыщенных спиртов, показали, что с потенциалом емкость меняется немонотонно.

C , E - зависимости имеют минимум в области критического потенциала пассивации $E_{кр}$. С переходом от метанола к бутанолу минимум емкости смещается в сторону отрицательных потенциалов. Минимальное значение емкости соответствует потенциалу максимальной адсорбции молекул растворителя на поверхности электрода и максимуму сопротивления на R , E – зависимостях, что с учетом результатов поляризационных измерений свидетельствует о примесном характере дефектности кристаллической решетки металлов.

Расчет элементов эквивалентных электрохимических схем в системе Me , Ox/L , где $Me=Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Co, Ni$, $L=0,1M LiHalO_4 + ROH$, $R= -CH_3; -C_2H_5; -C_3H_7; -C_4H_9$, $Hal=Cl, I$), показал, что исследуемой границе раздела соответствует эквивалентная схема, содержащая два параллельных конденсатора, что подтверждает возможность привлечения к исследуемым процессам теории адсорбции Фрумкина.

Емкость и сопротивление первого определяются, по-видимому, поведением электрода на начальных стадиях поляризации и могут быть связаны с активным растворением исследуемых металлов в неводных растворах электролитов.

Включение в эквивалентную схему электрохимического процесса на границе Me , Ox/L вторых адсорбционных емкости и сопротивления повышает коэффициент корреляции расчета до 0,999. С переходом от метанола к бутанолу емкость C_2 увеличивается, сопротивление R_2 уменьшается линейно. Это, наряду с зависимостью $E_{кр}$ от индукционной константы Тафта σ^* , позволяющей количественно оценивать природу спиртового растворителя, подтверждает применимость ПЛСЭ к исследуемым процессам [5-7].

Для описания адсорбционных процессов на границе раздела электрод/раствор использовали теорию адсорбции А.Н.Фрумкина с привлечением модели Алексева-Попова-Колотыркина. Установлено, что вид полученной поверхности определяется параметром межмолекулярного взаимодействия a и $C_{\theta=0}$, зависящими от природы растворителя. Параметром a определяется количество, высота и площадь пиков.

Величину a описывали квадратичной функцией потенциала φ при условии независимости $\frac{\mu}{\delta}$ (μ – нормальная к поверхности составляющая дипольного момента, δ – толщина поверхностного слоя) от степени заполнения поверхности θ и линейности зависимости $\frac{\varepsilon}{\delta}$ от θ (ε – диэлектрическая постоянная). Зависимость a (φ) не определяется однозначно. Поэтому существует возможность варьирования a (φ) в зависимости от природы растворителя в заданном интервале значений функции с различными коэффициентами. Задача сохранения пиков на поверхности ограничивает область коэффициентов. Коэффициент при старшем члене квадратичного уравнения должен быть отрицательным, но ограниченным. В противном случае происходит вырождение поверхности.

Анализ C, θ - и C, E - зависимостей в пространственных координатах показывает, что в области критического потенциала пара $\{C_{кр}, E_{кр}\}$ для всех $C \in X$ и $E \in R_+^S$ является седловой точкой функции Лагранжа и удовлетворяет условию глобальной оптимальности [8,10].

С целью установления стационарных конфигураций анионных комплексов проводилось моделирование методами Хартри-Фока и гибридного DFT/B3LYP с использованием GAUSSIAN. Анализ неспецифической сольватации анионов молекулами растворителя проводили в рамках IEFPCM. Фрагменты ClO_4 и IO_4 в структуре $[Li^+HalO_4^-]$ в среде спиртовых растворителей представляют собой анионы $HalO_4^-$, электронно поляризуемые и несколько деформированные в поле катиона Li^+ [9,10]. Но по отношению к поверхностному комплексу $[MeOHR]^0$ анионы являются внешнесферными и не замещают в нем лиганды.

Список использованной литературы

1. Попова А.А. Исследование анодного поведения переходных металлов в спиртовых средах нестационарными электрохимическими методами с применением атомно-абсорбционной спектроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 240-245.
2. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Анализ адсорбционных параметров кривых дифференциальной емкости некоторых переходных металлов в растворах насыщенных спиртов// Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.
3. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Возникновение пиков дифференциальной емкости на поверхности переходных металлов при анодной поляризации// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1. С. 32-35.
4. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Расчет кривых дифференциальной емкости для титана, ванадия, ниобия в спиртовых средах// Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2008. № 2 (144). С. 67-71.
5. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Расчет кривых дифференциальной емкости при адсорбции насыщенных спиртов на поверхности переходных металлов IV, V, VI групп Периодической системы в условиях анодной поляризации// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2010. 2010. С. 151-153.
6. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Расчет кривых дифференциальной емкости при адсорбции насыщенных спиртов из нейтральных растворов на поверхности некоторых переходных металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 386-393.
7. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. О влиянии природы растворителя на дифференциальную емкость переходных металлов в растворах насыщенных спиртов // В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015. 2015. С. 119-120.
8. Попова А.А. Расчет параметров кривых дифференциальной емкости d-металлов в нейтральных органических средах// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2018. 2018. С. 158-160.
9. Popova A.A. Photoelectric polarization and quantum-chemical data about electrochemical films formed in perchlorate alcohol solutions // В кн.: Chenneling 2016 Books of Abstract. P. 39.
10. Попова А.А. Дифференциальная емкость переходных металлов в растворах насыщенных спиртов// Материалы XI Межд. научной конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес-Иваново, 2020. С. 109.

СЕКЦИЯ «ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

УДК 544.6.018
ББК 24.57

**ИНДУЦИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ND-FE В ДИЦИАНАМИДНОЙ
ИОННОЙ ЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ ВОДЫ**
**INDUCED ELECTRODEPOSITION OF ND-FE IN A DICYANAMIDE IONIC LIQUID:
WATER EFFECT**

Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.¹
Molodkina E.B., Ehrenburg M.R., Rudnev A.V.¹

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук (Россия,
г. Москва)*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russia,
Moscow)*

Аннотация: Электрохимическое извлечение неприменимо для электроположительных лантаноидов в водных системах, но может быть реализовано в растворах на основе ионных органических растворителей. В настоящей работе электроосаждение Nd и его индуцированное соосаждение с Fe изучены при комнатной температуре в дицианамидной ионной жидкости (ИЖ) с контролируемым количеством воды. Показано, что добавление воды значительно ускоряет электроосаждение металлов в однокомпонентных растворах, но тормозит индуцированное соосаждение Nd-Fe. Ускоряющее и замедляющее действие воды объяснены эффектами на границе раздела ИЖ/вода/электрод и образованием пленки оксида/гидроксида Nd, соответственно.

Abstract: Electrochemical recovery is inapplicable for electropositive REEs in aqueous systems but can be realized in solutions based on ionic organic solvents. In this work, Nd electrodeposition and its induced codeposition with Fe are studied at room temperature in a dicyanamide ionic liquid (IL) with controlled water amounts. We show that addition of water significantly promotes electrodeposition of individual metals in single-component solutions but hinders induced Nd-Fe codeposition. The accelerating and decelerating phenomena are explained by effects at the IL-H₂O/electrode interface and formation of Nd oxide/hydroxide film, respectively.

Ключевые слова: дицианамидная ионная жидкость, индуцированное электрохимическое соосаждение, редкоземельный элемент, монокристалл, влияние воды.

Key words: dicyanamide ionic liquid, induced electrochemical codeposition, rare earth element, single crystal, water effect.

Введение

Лантаноиды – одни из наиболее важных сырьевых материалов, которые имеют огромное значение для современной высокотехнологичной промышленности. Учитывая растущий спрос на лантаноиды и тот факт, что их производство сосредоточено в основном в одном регионе (Китай), существуют серьезные риски, связанные с нестабильностью цен и доступом к этим материалам [1]. Таким образом, разработка новых методов рециклинга лантаноидов, включая электрохимический подход, может обеспечить надежный доступ к этим материалам и их эффективное использование в будущем. Высокая реакционная способность лантаноидов не позволяет эффективно осаждать их электрохимически из водных растворов. Поэтому использование органических ионных систем, таких как ионные жидкости (ИЖ), весьма перспективно [2]. Интерес к ИЖ обусловлен уникальными физико-химическими свойствами: нелетучесть, термостойкость, высокая ионная проводимость, электрохимическая стабильность, хорошая растворимость солей металлов, возможность корректировки свойств посредством комбинирования и функционализации компонентов. Несмотря на растущий интерес к электроосаждению из ИЖ, фундаментальные и прикладные исследования по электрохимическому осаждению лантаноидов и в особенности сплавов на основе лантаноидов находятся на начальной стадии. Недавно было продемонстрировано индуцированное электрохимическое соосаждение лантаноидов вместе с переходными металлами (ПМ) из ИЖ на примере Nd-Fe и Sm-Co [3-5]. При этом было показано, что электровосстановление ПМ (имеющего больший стандартный электрохимический потенциал,

¹ Автор для переписки/Corresponding author: rudnev@phyche.ac.ru.

чем лантаноид) приводит к индуцированному соосаждению лантаноида, сильно сдвигая потенциал его осаждения в положительную сторону. Таким образом, лантаноиды могут быть осаждены в виде сплава с ПМ при потенциале немногим ниже потенциала осаждения соответствующего ПМ. Такой подход существенно облегчает задачу электроосаждения лантаноидов и открывает дополнительные возможности для формирования новых лантаноид-содержащих материалов с помощью электрохимических методов.

В ходе нашей работы мы изучили осаждение Nd и Fe и соосаждение Nd-Fe из ИЖ [BMP][DCA] (Рис. 1) при комнатной температуре и систематически исследовали влияние контролируемых добавок воды на эти процессы. Выбор данной ИЖ обусловлен ее низкой вязкостью и хорошей растворимостью в ней хлоридов и трифлатов металлов [6]. Кроме того катионы [BMP]⁺ обеспечивают более высокую электрохимическую стабильность на электродах из различных материалов по сравнению с катионами имидазолия [7]. Полученные результаты проанализированы на основе существующих моделей индуцированного соосаждения в ИЖ.

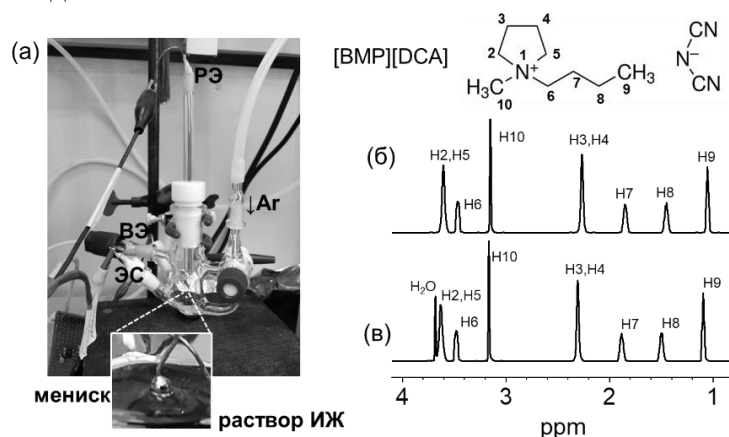


Рис. 1. (а) Ячейка для электрохимических измерений: ЭС – электрод сравнения, ВЭ – вспомогательный электрод, РЭ – рабочий электрод. Спектры ¹H-ЯМР (б) [BMP][DCA], (в) [BMP][DCA] + 3.092 М Н₂О. Структура ИЖ, используемая в работе, показана на рисунке. Числами обозначены протоны катиона [BMP]⁺, приписанные соответствующим сигналам ЯМР.

Методическая часть

Осаждение металлов проводили из ИЖ 1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид ([BMP][DCA], Solvionic, ≥ 99.5 %) (Рис. 1). Растворы были приготовлены с использованием Nd(OTf)₃ (Alfa Aesar, 98+%) и FeCl₂ (Alfa Aesar, 99.5+%). ИЖ дополнительно сушили путем отгонки воды в вакууме при повышенной температуре (60–80°C). Взвешивание реактивов и приготовление растворов осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Для электрохимических измерений применяли специально изготовленную герметичную стеклянную ячейку (Рис. 1а) с одним отделением (объем ИЖ в ячейке составлял 1.8 мл). Перед работой ячейку в разобранном виде обрабатывали горячей 25% HNO₃ с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q (>18 МОм·см, <5 ppb по углероду). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу, а в качестве электрода сравнения - Ag/AgCl электрод сравнения (Edaq, потенциал электрода был откалиброван относительно формального потенциала редокс-пары ферроцен/ферроцений и составлял -0.410 ± 0.010 В отн. Fc/Fc⁺). До измерений через ИЖ продували аргон, во время измерений аргон продували над раствором. Для работы использовали изготовленные по методу Клавилье монокристаллы Pt(111). Для осаждения Fe и Nd с последующим элементным и фазовым анализом использовали поликристаллический электрод Pt, вырезанный из фольги в виде флажка. Процессы (со)саждения изучали с помощью циклической вольтамперометрии. Электрохимические осадки получали потенциостатически и их морфологию определяли при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro, НТ-МДТ, Россия). В отдельных случаях осадки охарактеризовывали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

(ЭДРС, электронный микроскоп JSMU3 с анализатором WINEDS, Германия), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, OMICRON ESCA+ с алюминиевым анодом) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА, аналитический микроскоп XGT-7200 V, Horiba, с Rh анодом). Добавки воды Milli Q вводили в ИЖ с помощью дозатора непосредственно в ячейку, далее раствор перемешивали, пропуская аргон через раствор. Содержание воды в ИЖ без добавок воды и с добавкой воды анализировали с помощью ^1H ЯМР и титрования по Карлу Фишеру. ЯМР-спектры демонстрируют высокую чистоту ИЖ (Рис. 1б,в). Титрование по Карлу Фишеру показало, что в ИЖ после сушки концентрация воды составляла ~ 200 ppm (~ 0.012 М H_2O). Поэтому в дальнейшем мы считаем, что растворы ИЖ без добавления воды содержали 0.012 М H_2O .

Результаты

На Рис. 2а-в показаны циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные в растворах [BMP][DCA] без добавления воды (исходная концентрация воды в данном случае ~ 0.012 М), содержащих соответствующие соли. В случае Nd (Рис. 2а), помимо процесса катодного разложения ИЖ при $E < 2.0$ В, наблюдается дополнительная катодная волна восстановлению Nd(III) до Nd(0) при -1.92 В. Этот катодный процесс протекает необратимо, поскольку не наблюдается анодного противопика. На ЦВА, полученной в растворе с Fe(II), наблюдаются четкий пик осаждения Fe(0) при -1.58 В и анодный противопик растворения осадка (Рис. 2б). АСМ-анализ электрода после поляризации при потенциале пиков в однокомпонентных растворах подтверждает осаждение Nd и Fe (Рис. 2г,д). В случае раствора с обоими компонентами наблюдаются две катодные волны/пика (Рис. 2в). Первый пик наблюдается при -1.62 В, что почти совпадает с положением пика осаждения Fe в однокомпонентном растворе, однако он существенно превышает по высоте пик осаждения Fe. Мы связываем этот пик с индуцированным соосаждением Nd-Fe. Осадок, полученный при потенциале пика (Рис. 2е), содержит как Fe, так и Nd, что подтверждается рентгеновским анализом (ЭДРС и РФЛА). Кроме того, РФЭС осадка Nd-Fe также демонстрирует наличие Nd и Fe. Сравнение РФЭС-спектров до и после ионного травления указывает на то, что Fe находится в основном металлическом состоянии в осадке, в то время как Nd – главным образом, в окисленном. Вероятно, по мере осаждения восстановленный Nd реагирует с молекулами воды (напомним, что ИЖ даже после сушки содержала 0,012 М H_2O), образуя оксид/гидроксид. Вторая катодная волна на ЦВА в двухкомпонентном растворе при -1.99 В соответствует осаждению Nd поверх соосажденных Nd-Fe.

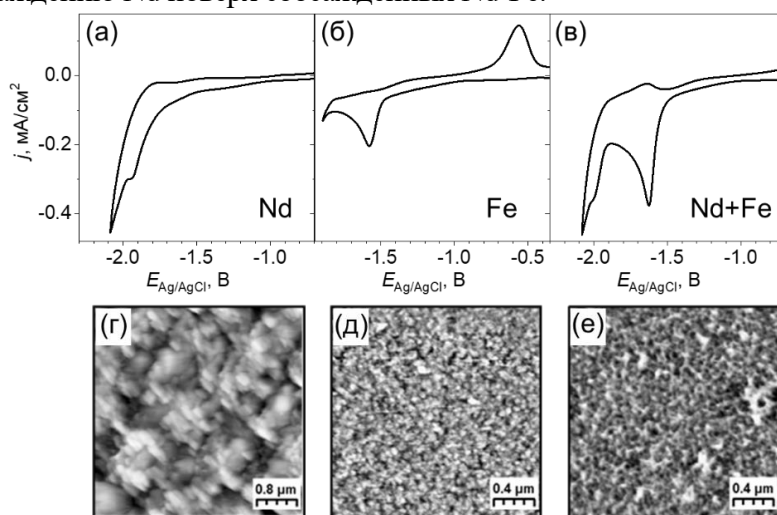


Рис. 2. (а-в) Фрагменты ЦВА Pt(111) в растворе [BMP][DCA], содержащем (а) 10 мМ Nd(OTf)₃, (б) 10 мМ FeCl₂; (в) 10 мМ Nd(OTf)₃ + 10 мМ FeCl₂. Скорость развертки 0.01 В/с. (г-е) Изображения АСМ осадков (г) Nd, (д) Fe и (е) Nd-Fe на Pt(111), полученных потенциостатически в течение 1200 с при потенциалах вблизи соответствующего катодного пика.

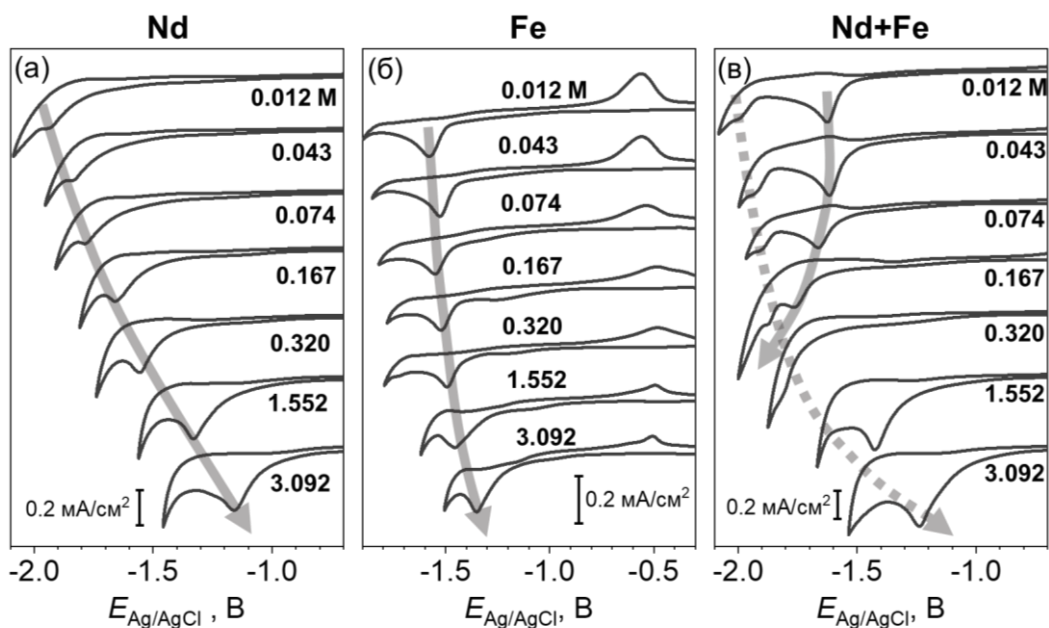


Рис. 3. (а-в) Фрагменты ЦВА Pt(111) в растворе [BMP][DCA], содержащем (а) 10 мМ Nd(OTf)₃, (б) 10 мМ FeCl₂; (в) 10 мМ Nd(OTf)₃ + 10 мМ FeCl₂ и добавки воды (c_{H_2O} указаны рядом с кривыми). Скорость развертки 0.01 В/с. Стрелки указывают направления смещения соответствующих пиков по мере увеличения c_{H_2O} .

Введение добавок воды приводило к активации процесса осаждения Nd и Fe (Рис. 3а,б). В особенности значительное смещение потенциала осаждения в положительную сторону наблюдалось для лантаноида: 0.82 В - разница между потенциалами пиков осаждения Nd при концентрациях воды $c_{H_2O} = 0.012$ и 3.092 М. Интересно, что соосаждение Nd-Fe, наоборот, тормозилось при увеличении c_{H_2O} , и при 0.320 М пик соосаждения полностью исчезал (Рис. 3в). Более того, осаждения Fe также не наблюдалось. В то же время, пик осаждения Nd сдвигался в положительном направлении по мере увеличения количества добавленной воды (показано пунктирной стрелкой на Рис. 3в).

Для объяснения экспериментальных результатов мы взяли за основу модель индуцированного соосаждения Nd-Fe в ионной жидкости, предложенную недавно [3]. Было высказано предположение, что сначала Fe(II) восстанавливается до интермедиата Fe(0)* в переходном состоянии с повышенной энергией. Этот интермедиат может катализировать электрохимическое восстановление Nd(III) до Nd(0). В присутствии воды соосажденный Nd может подвергаться химическому окислению с образованием пленки оксида/гидроксида, которая блокирует восстановление Fe(II). Это, в свою очередь, приводит к торможению индуцированного соосаждения. При дальнейшем увеличении концентрации воды восстановление Nd(III) ускоряется так же, как это происходило в растворе, содержащем только ионы Nd(III).

Выводы

Электрохимическое осаждение редкоземельного элемента Nd и переходного металла Fe, а также индуцированное соосаждение Nd-Fe были успешно реализованы при комнатной температуре в [BMP][DCA]. Было обнаружено, что добавление воды значительно способствует осаждению Nd, сдвигая соответствующий катодный пик в положительном направлении на 0.82 В при увеличении c_{H_2O} с 0.012 М до 3.092 М. В меньшей степени ускоряющий эффект добавок воды выражен при осаждении Fe. Интересно, что добавление воды приводило к замедлению индуцированного электрохимического соосаждения Nd-Fe из двухкомпонентного раствора. Ускоряющее и замедляющее действия добавок воды можно

объяснить эффектами на границе раздела ИЖ/вода/электрод и образованием пленки оксида/гидроксида Nd, соответственно.

Благодарности. Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00612) и Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список использованной литературы

- [1] N. Supanchaiyamat, A.J. Hunt, Conservation of Critical Elements of the Periodic Table, ChemSusChem 2019; 12: 397-403.
- [2] A.V. Rudnev, Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents, Russ. Chem. Rev. 2020; 89; 1463-1482.
- [3] X. Xu, S. Sturm, J. Zavasnik, K.Z. Rozman, Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte, ChemElectroChem, 2019; 6: 2860-2869.
- [4] M.Y. Gao, C. Yang, Q.B. Zhang, J.R. Zeng, X.T. Li, Y.X. Hua, C.Y. Xu, Y. Li, Electrochemical Preparation of Ni-La Alloy Films from N-butyl-N-Methyl Pyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, J. Electrochem. Soc. 2017; 164: D778-D784.
- [5] M. Manjum, N. Serizawa, A. Ispas, A. Bund, Y. Katayama, Electrochemical Preparation of Cobalt-Samarium Nanoparticles in an Aprotic Ionic Liquid, J. Electrochem. Soc. 2020; 167: 042505.
- [6] D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J. Golding, G.B. Deacon, Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion, Green Chem., 2002; 4: 444-448.
- [7] A.V. Rudnev, K. Kiran, P. Broekmann, Specific Cation Adsorption: Exploring Synergistic Effects on CO₂ Electroreduction in Ionic Liquids, ChemElectroChem, 2020; 7: 1897-1903.

УДК 544.032
ББК 24.57

ВОЗМОЖНОСТЬ МОНИТОРИНГА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ПОМОЩИ ПЛАТИНОВЫХ ЧАСТИЦ С РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

POSSIBILITY OF MONITORING OF REDOX PROPERTIES OF HUMAN PLASMA USING PLATINUM NANOPARTICLES WITH DIFFERENT SURFACE ORIENTATION

Эренбург М.Р.¹, Молодкина Е.Б.¹, Руднев А.В.¹, Горончаровская И.В.², Евсеев А.К.², Шабанов А.К.²,
Петриков С.С.²
Ehrenburg M.R.¹, Molodkina E.B.¹, Rudnev A.V.¹, Goroncharovskaya I.V.², Evseev A.K.², Shabanov A.K.²,
Petrikov S.S.²

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук (Россия, г. Москва)*

² *Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского (Россия, г. Москва)*

¹ *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russia, Moscow)*

² *N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine (Russia, Moscow)*

Аннотация: Исследовано электроокисление антиоксидантов плазмы крови на монокристаллических платиновых электродах и на платиновых наночастицах с различной кристаллографической ориентацией поверхности, нанесенных на стеклоуглеродную подложку. Показано наличие явной структурной чувствительности этого процесса. Наиболее каталитически активными по отношению к окислению антиоксидантов являются платиновые электроды с ориентацией поверхности (100). При сравнении процессов электроокисления антиоксидантов на поверхности платиновых наночастиц с преимущественной кристаллографической ориентацией (100) и поликристаллических наночастиц отмеченные для монокристаллов закономерности сохраняются, причем наблюдается явное разделение волн окисления антиоксидантов, и токи электроокисления на ограненных наночастицах явно выше, чем на поликристаллических. Таким образом, ограненные наночастицы платины являются перспективным материалом для создания одноразовых сенсоров для оценки окислительно-восстановительных свойств биологических сред.

Abstract: Electrooxidation of blood plasma antioxidants is studied on single crystal platinum electrodes and on platinum nanoparticles with different crystallographic surface orientation applied onto glassy carbon support. The process is noticeably structurally sensitive and the most platinum electrodes manifesting the highest catalytic activity with respect to antioxidant oxidation are (100) surfaces. Comparison of antioxidant electrooxidation processes on the surface of platinum nanoparticles with predominant (100) crystallographic orientation and on polycrystalline nanoparticles show the same regularities, as in the case of single crystals. Besides, pronounced separation of antioxidant oxidation waves is observed and the electrooxidation currents on shape-controlled nanoparticles are significantly higher than on polycrystalline nanoparticles. Thus, shape-controlled platinum nanoparticles are a promising material for development of disposable sensors for assessment of redox properties of biological media.

Ключевые слова: монокристаллы, низкомолекулярные антиоксиданты, окислительно-восстановительные свойства, ограненные наночастицы, плазма крови человека.

Key words: single crystals, low-molecular antioxidants, redox properties, shape-controlled nanoparticles, human blood plasma.

Введение

Изучение окислительно-восстановительных свойств биологических сред (например, плазмы или сыворотки крови) и, в частности, баланса про- и антиоксидантов – одно из важных направлений диагностической медицины. Особенно важен мониторинг окислительно-восстановительных свойств биологических сред у пациентов, находящихся в критическом состоянии, при котором нарушение окислительно-восстановительного баланса и развитие окислительного стресса оказывает значительное влияние на исход заболевания [1, 2]. Окислительно-восстановительные свойства плазмы или сыворотки крови можно оценить по их общей антиоксидантной емкости (ОАЕ), что является недорогим, простым и быстрым

методом анализа емкости в отношении известных и неизвестных антиоксидантов и их аддитивного и синергичного/антагонистического действия в биологических системах [3].

В свою очередь, общую антиоксидантную емкость можно оценить по содержанию в биологической среде низкомолекулярных антиоксидантов (глутатион, мочевая кислота, аскорбиновая кислота, убихинол, α -токоферол, α -липоевая кислота, цистеин и др. [4]), которые составляют вторую линию антиоксидантной защиты организма и ответственны за нейтрализацию свободных радикалов. Согласно литературным данным [5], на циклических вольтамперных кривых в плазме крови присутствуют две волны окисления, первая из которых обусловлена, преимущественно, окислением аскорбиновой и мочевой кислоты, а вторая, – вероятно, окислением липоевой кислоты и α -токоферола. Следует отметить, что потенциалы окисления низкомолекулярных антиоксидантов близки между собой, поэтому вольтамперометрический метод позволяет оценить суммарную антиоксидантную емкость среды.

В большинстве случаев для определения ОАЕ биологических сред методом циклической вольтамперометрии в качестве индикаторного электрода используют электроды из стеклоуглерода и поликристаллической платины, однако для таких электродов характерен ряд недостатков, таких, как, например, необходимость отдельной подготовки электрода, низкая селективность, высокая загрязняемость электрода. Одним из перспективных направлений разработки эффективных одноразовых электродов для диагностических целей является создание электродов на основе наночастиц (НЧ), в частности, платиновых НЧ. Помимо высокой рабочей площади поверхности и высокой электрокаталитической активности, эффективность таких электродов можно регулировать с учетом структурной чувствительности большинства электрокаталитических реакций. Таким образом, цели настоящей работы включали: 1) выявление предпочтительной кристаллографической ориентации поверхности, отвечающей наибольшей скорости электрокаталитического окисления низкомолекулярных антиоксидантов в плазме крови пациентов, с применением монокристаллических платиновых электродов различной ориентации и 2) изучение возможности применения ограненных платиновых НЧ для анализа антиоксидантной емкости биологических сред методом ЦВА.

Методическая часть

Для электрохимических измерений в плазме применяли специально изготовленную герметичную стеклянную ячейку с одним отделением (объем раствора в ячейке 1.8 мл). Перед работой ячейку в разобранном виде обрабатывали горячей 25% HNO_3 с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электрода сравнения применяли герметичный Ag/AgCl электрод сравнения (Edaq). Для работы использовали монокристаллы $\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}(100)$ и $\text{Pt}(110)$ площадью 0.03–0.04 cm^2 , изготовленные по методу Клавилье [6], а также поликристаллический электрод $\text{Pt}(\text{poly})$. Перед каждым экспериментом электроды отжигали в пламени горелки на протяжении 20–40 секунд для удаления примесей и упорядочения структуры поверхности, затем охлаждали в газовой смеси аргон-водород 3:1, промывали водой Milli-Q, насыщенной этой смесью, и переносили с каплей воды для защиты поверхности от примесей в ячейку с рабочим раствором, дегазированным аргоном. До измерений сквозь ИЖ продували аргон, во время измерений аргон продували над раствором.

Для изготовления наночастиц использовали метод восстановления хлорплатиновой кислоты боргидридом из водно-органических микроэмульсий [7]. При работе использовали наночастицы со значительной долей ориентации граней (100), а также, для сравнения, полиориентированные наночастицы (Pt НЧ(100) и Pt НЧ(poly), соответственно). Для изготовления электрода капли водной суспензии наночастиц платины, обработанную ультразвуком для дополнительного диспергирования, наносили на стеклоуглеродную

подложку, которая представляла собой цилиндрический стержень с диаметром 2 мм, а затем сушили электрод в потоке аргона. Для определения площади поверхности платиновых наночастиц получали их циклические вольтамперограммы в 0.5 М H₂SO₄ (см. [7]) в трехэлектродной ячейке (электрод сравнения – обратимый водородный электрод, ОВЭ).

Результаты

На циклических вольтамперограммах (ЦВА), полученных в плазме крови человека на монокристаллических платиновых электродах с различной ориентацией поверхности, а также на поликристаллической платине (Рис. 1) присутствуют две волны окисления при потенциалах около 0.5 В и 0.8 В, которые отвечают процессам электроокисления низкомолекулярных антиоксидантов: аскорбиновой и мочевой кислот в первом случае и, вероятно, липоевой кислоты и α -токоферола – во втором [5].

Видно, что процесс электроокисления антиоксидантов в плазме крови является структурно-чувствительным. Так, на поликристаллической платине, как и на Pt(110), вторая волна окисления практически отсутствует (перекрывается фоновыми токами), тогда как на Pt(111) и Pt(100) видны две четких волны окисления. На Pt(100) высота волны окисления аскорбиновой и мочевой кислот (0.5 В) меньше, чем на Pt(poly), тогда как волна окисления при потенциале 0.8 В на Pt(100) – наиболее высокая и четко выраженная по сравнению с другими электродами, что свидетельствует о более высокой электрокаталитической активности грани (100) в данном процессе.

Таким образом, для оценки антиоксидантной активности плазмы крови методом ЦВА наибольший интерес могут представлять платиновые электроды с ориентацией поверхности Pt(100).

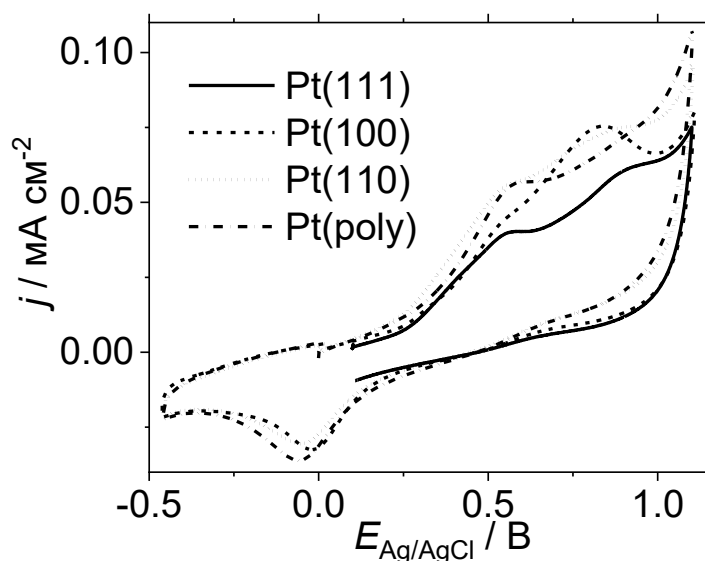


Рис. 1. ЦВА в плазме крови на монокристаллических платиновых электродах. Скорость развертки 0.01 В с⁻¹.

Для характеристики наночастиц Pt НЧ(100) и Pt НЧ(poly), нанесенных на стеклоуглеродную подложку, были получены их ЦВА в 0.5 М H₂SO₄ (Рис. 2а). Видно, что в случае Pt НЧ(100) (кривая 1) наблюдаются повышенные токи в области потенциалов 0.3–0.4 В (ОВЭ), соответствующей средним и широким террасам (100); в то же время на электроде с Pt НЧ(poly) больше выражены пики в области 0.17 В, отвечающие слабой адсорбции водорода на гранях (110), а также наблюдаются дополнительные токи в области 0.45–0.65 В, отвечающие небольшим доменам (111) на полиориентированных частицах.

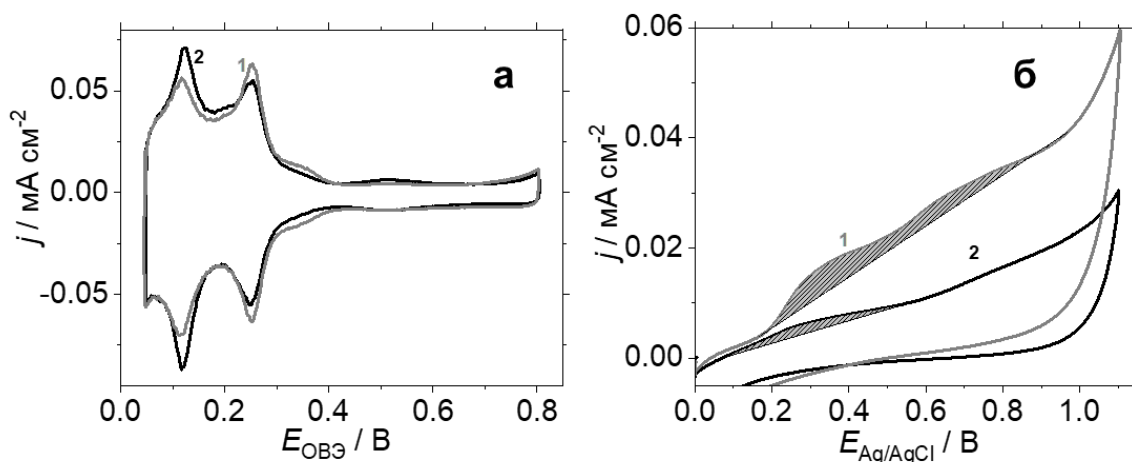


Рис. 2. ЦВА на платиновых наночастицах: (а) в 0.5 М H_2SO_4 , скорость развертки 0.05 В с^{-1} ; (б) в плазме крови, скорость развертки 0.01 В с^{-1} ; (1) Pt НЧ(100) и (2) Pt НЧ(poly). Циклирование начинали после выдержки электродов при 0.0 В в течение 30 с.

Поляризационные измерения в плазме крови на электродах с наночастицами (Рис. 2б), показали, что, как и в случае монокристаллических поверхностей, на ЦВА на Pt НЧ(100), присутствуют две волны электроокисления при потенциалах около 0.3 В и 0.8 В. В отличие от данных, полученных на Pt(100), в случае Pt НЧ(100) второй пик окисления антиоксидантов оказался менее выраженным, однако сохраняется четко выраженное различие между электродом с повышенной концентрацией террас (100) и полиориентированным электродом. Видно, что в случае Pt НЧ(poly) вторая волна на ЦВА практически отсутствует, и, кроме того, токи окисления антиоксидантов на электроде Pt НЧ(100) значительно превышают токи окисления на электроде Pt НЧ(poly).

В обоих случаях было отмечено снижение токов окисления в плазме крови в последующих циклах развертки. Это связано как со снижением поверхностной концентрации адсорбированных антиоксидантов (второй цикл, в отличие первого, получен без предварительной выдержки электрода при 0.0 В), так и с постепенной пассивацией поверхности электрода вследствие отравления поверхности (необратимой конкурентной адсорбции) биомолекул и продуктов их окисления.

Выводы

Процесс электроокисления антиоксидантов плазмы крови исследован на базовых монокристаллических гранях платины, поликристаллическом платиновом электроде, а также на платиновых наночастицах. Полученные данные показали, что электроокисление антиоксидантов плазмы крови – структурно-чувствительный процесс, для которого характерны наибольшие токи и наилучшее разделение двух волн окисления антиоксидантов в случае базовой грани Pt(100). Также была исследована возможность применения ограниченных (с повышенной концентрацией поверхностных граней (100)) платиновых НЧ для анализа антиоксидантной емкости биологических сред методом ЦВА. Отмеченные закономерности соответствуют результатам, полученным для монокристаллических электродов. Таким образом, ограниченные наночастицы платины являются перспективным материалом для создания одноразовых сенсоров для оценки окислительно-восстановительных свойств биологических сред.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список использованной литературы

1. Keel M., Trentz O. Pathophysiology of polytrauma // *Injury*. – 2005. – V. 36, № 6. – P. 691-709.
2. Chuang C.-C., Shiesh S.-C., Chi C.-H., Tu Y.-F., Hor L.-I., Shieh C.-C., Chen M.-F. Serum total antioxidant capacity reflects severity of illness in patients with severe sepsis // *Critical Care*. – 2006. – V. 10, № 1. – P. R36.
3. Giustarini D., Dalle-Donne I., Tsikas D., Rossi R. Oxidative stress and human diseases: Origin, link, measurement, mechanisms, and biomarkers // *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*. – 2009. – V. 46, № 5-6. – P. 241-281.
4. Pisoschi A. M., Pop A., Iordache F., Stanca L., Predoi G., Serban A. I. Oxidative stress mitigation by antioxidants - An overview on their chemistry and influences on health status // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2021. – V. 209. – 112891.
5. Wang H.-W., Bringans C., Hickey A. J. R., Windsor J. A., Kilmartin P. A., Phillips A. R. J. Cyclic Voltammetry in Biological Samples: A Systematic Review of Methods and Techniques Applicable to Clinical Settings // *Signals*. – 2021. – V. 2, № 1. – P. 138-158.
6. Clavilier J. Interfacial electrochemistry : theory, experiment, and applications // *Book Interfacial electrochemistry : theory, experiment, and applications / Editor*. – New York : : Marcel Dekker, 1999. – P. 231.
7. Ehrenburg M. R., Danilov A. I., Botryakova I. G., Molodkina E. B., Rudnev A. V. Electroreduction of nitrate anions on cubic and polyoriented platinum nanoparticles modified by copper adatoms // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – V. 802. – P. 109-117.

УДК 541.18:624.131.414.1
ББК 24.5

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ВОД ELECTROCOAGULATION KINETICS FOR THE NATURAL WATER PURIFICATION

Попова А.А., Беданокков Р.А.
Popova A.A., Bedanokov R.A.

Майкопский государственный технологический университет (Россия, г. Майкоп)
Maykop State University of Technology, (Russia, Maykop)

Аннотация: Рассмотрены кинетические закономерности коагуляции загрязняющих веществ в природных водах сульфатом алюминия, гранулированным под действием поляризации. Найдены новые аналитические решения кинетического уравнения коагуляции в двухкомпонентной системе при условии равномерного распределения частиц по объему.

Abstract: The kinetic laws of contaminants coagulation with aluminum sulfate granular in the natural water by polarization are considered. New analytical solutions of coagulation kinetic equation are found for the two-piece systems. Solution condition was equable particle volume distribution.

Ключевые слова: коагуляция, коагулянты, электрокоагуляция, природная вода, очистка воды, кинетика коагуляции

Keywords: coagulation, electrocoagulation, coagulant, natural water, water purification, coagulation kinetics

Процесс коагуляции является наиболее эффективным методом очистки воды от мутности, цветности, органических и неорганических, природных и антропогенных загрязнений, находящихся во взвешенном и коллоидном состояниях. От результатов этого процесса зависит качество воды.

Согласно критериям качества воды первой и высшей категории, должны быть абсолютно безопасными в химическом и микробиологическом смысле и сохранять свои характеристики в течение всего времени, пока возможно их использование, хранение и транспортировка.

Коагуляция представляет собой процесс укрупнения частиц в агрегаты за счет слипания с образованием макрофазы. Этот процесс может протекать в природных водах, содержащих взвеси и коллоиды различной природы в большом количестве, самопроизвольно вследствие агрегативной и седиментационной неустойчивости систем.

Однако для интенсификации процесса агрегации, требующегося при промышленной и муниципальной водоподготовке, в очищаемую воду добавляют коагулянты. В качестве коагулянтов часто используются хорошо гидролизующиеся соли алюминия, в том числе сульфат алюминия. В результате гидролиза данная соль образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия.

Коагуляция может происходить как в слое гранулированного сульфата алюминия (контактная коагуляция), так и в свободном объеме (коагуляция свободного объема). Следствием контактной коагуляции является снижение агрегативной устойчивости загрязняющих коллоидных примесей воды и их адсорбция на поверхности частиц коагулянта.

При коагуляции в свободном объеме введение гранулированного сульфата алюминия в пробу очищаемой воды приводит к постепенному установлению равновесия между катионами Al^{3+} в оболочках мицеллы, образующихся на агрегате $Al(OH)_3$ в результате гидролиза сульфата алюминия, и противоположно заряженными ионами в частицах загрязняющих веществ. На полноту гидролиза влияют водородный показатель, температура ионный состав среды, концентрация активных ядер коагуляции, наличие конвекции.

Осветление воды, содержащей взвеси загрязняющих веществ, при добавлении коагуляционной композиции происходит, по-видимому, в результате взаимной коагуляции коллоидов, частицы которых заряжены противоположно. Об этом свидетельствует снижение ζ -потенциала частицы при добавлении коагулянта [1-3].

Проведение коагуляции под воздействием контура поляризации позволяет значительно снизить расход коагулянта, практически нейтрализовать остаточный алюминий в воде, направляемой в муниципальные водоводы, снизить на порядки время коагуляции и добиться количественного устранения загрязняющих веществ, не дистиллируя воду, что значительно повышает ее качество [4].

На процесс электрокоагуляции влияют материал электродов и расстояние между ними, скорость движения воды, ее температура и состав, режим электролиза [5,6].

К достоинствам электрокоагуляционной очистки поверхностных вод относятся технологическая простота выполнения, возможность значительного снижения применяемых доз коагулянта и времени достижения необходимого осветляющего эффекта.

Исследование кинетики изменения оптической плотности проб природной воды (ПВ), характеризующейся наличием тонкодисперсной взвеси ГВ, показало, что оптическая плотность A исследованных неочищенных растворов незначительно уменьшается во времени до значения t_s , соответствующего структурообразованию за счет пептидных и сложноэфирных связей. По прохождении t_s оптическая плотность исследуемых систем стабилизируется. Угол наклона A , τ - зависимости близок к значению 0,01. Добавление в раствор коагулянтов на основе полиэтиленгликоля и его алкилпроизводных [7,8] в композиции с полиоксихлоридом алюминия также приводит к образованию коллоидных частиц, седиментирующих с высокой скоростью. В результате оптическая плотность резко снижается с углом наклона порядка 0,1.

Накопление коагулянта приводит к незначительному росту A , и при $C_k > 100$ мг/л доза коагулянта не влияет на оптическую плотность системы, что характеризует окончательное формирование двойного электрического слоя коллоидных частиц в данной области концентрации коагулянта.

В настоящей работе найдены новые аналитические решения кинетических уравнений процесса коагуляции в условиях поляризации в двухкомпонентных системах.

Коагуляция описывается нелинейным кинетическим уравнением Смолуховского в предположении, что частицы равномерно распределены по объему и коагулирующий объем свободен от внешних воздействий [9-11]:

$$\frac{\partial C(g,t)}{\partial t} = S(C, g, t) = F[C] = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-n, n) C(g-n, t) C(n, t) dn - C(g, t) \int_0^\infty K(g, n) C(n, t) dn, \quad (1)$$

где $C(g, t)$ - спектр частиц с массой g во времени t ; $K(g, n)$ - ядро коагуляции, или частота парных столкновений частиц с массами g и n в единице объема.

Для двухкомпонентных систем в случае поляризации постоянным электрическим полем пространственно-однородного единичного объема существенный вклад в распределение частиц будут вносить диффузионные и электрохимические процессы [4,5]:

$$F[C] = F[C]_c + F[C]_d + F[C]_e, \quad (2)$$

где $F[C]_c$ - оператор изменения концентрации в результате коагуляции, $F[C]_d$ и $F[C]_e$ - операторы изменения концентрации в результате диффузии и электрохимического процесса соответственно.

Оператор $F[C]$ определяется фактором коагуляции, вызванным приростом концентрации частиц g за счет столкновения частиц g и g за вычетом коагуляционного фактора, возникающего в результате столкновения g с частицами с массой n .

Диффузионную составляющую описывали уравнением Онзагера для нестационарных процессов в многокомпонентных системах.

В рамках модели двойного электрического слоя Штерна-Грэма и уравнения Пуассона получили распределение потенциала от расстояния от границы раздела:

$$\varphi(x) = (\varphi - \varphi_s) \exp\left(-\frac{x}{l_D}\right) \quad (3)$$

Учитывая диффузионный и электрохимический факторы влияния на $F[C]$ после некоторых преобразований из (1) - (3) получаем:

$$\frac{\partial C(g, t)}{\partial t} = S(C, g, t) = F[C] = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-n, n) C(g-n, t) C(n, t) dn - \\ - C(g, t) \int_0^\infty K(g, n) C(n, t) dn + C(n, t) \left[\int_0^\infty \int_0^\infty K(g, n) D_{gn} dn dT + \int_0^\infty \int_0^\infty K(g, n) \varphi(x) dx dn \right] \quad (4)$$

Спектр частиц, полученный по уравнению (4), соответствует экспериментальной кинетической кривой коагуляции с высоким коэффициентом корреляции.

Список использованной литературы

1. Попова А.А., Беданок Р.А. Кинетические закономерности электрокоагуляции природных вод// Вестник Адыгейского государственного университета. Серия: Естественно-математические и технические науки. 2018. Вып. 2. С. 39-46.
2. Беданок Р.А., Попова А.А. Электрокоагуляция в присутствии полиоксихлорида алюминия, модифицированного полимерными композиционными материалами // Материалы XXXVI Недели науки МГТУ XXXII Международная научно-практ. конф. «Экологические проблемы современности». Майкоп, 2018. С. 176-178.
3. Попова А.А., Беданок Р.А. Кинетические закономерности электрокоагуляции при очистке природных вод в присутствии гуминовых веществ/ Мат. VII Всерос. научной конф. с межд. участием «Гуминовые вещества в биосфере». Москва, 2018. С. 101-102.
4. Попова А.А., Беданок Р.А., Биданикьо Х.М./ Патент на изобретение RU 2687416 С1, 13.05.2019.
5. Беданок Р.А., Попова А.А. Электрокоагуляционная очистка природных вод новыми коагуляционными композициями / В кн.: Актуальные проблемы современной химии. 2019. С. 270.
6. Беданок Р.А., Попова А.А. О возможности применения электрокоагуляции в очистке природных поверхностных вод// Материалы Межд. научно-практ. конф., посв. 110-летию акад. В.С. Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии». Баку, 2018. С. 15-16.
7. Попова А.А., Попова Т.Б. Исследование коагуляции ГСА с компонентами поверхностных природных вод// Материалы Межд. научной конф. «Повышение эффективности и экологические аспекты использования ресурсов в сельскохозяйственном производстве». Тамбов, 2016. С. 166.
8. Попова А.А. Кинетика коагуляционных процессов// В сб.: XXXV Неделя науки МГТУ. Материалы XXX Межд. научно-практ. конф. «Экологические проблемы современности». Майкоп, 2017. С. 200-202.
9. Попова А.А., Беданок Р.А. Расчет кривых электрокоагуляционной очистки природных вод/ В сб.: XXXVII Неделя науки МГТУ Материалы конференций. 2019. С. 302-304.
10. Попова А.А., Беданок Р.А. О расчете кривой электрокоагуляционной очистки природных вод// Материалы XV Межд. научной конф. «Актуальные вопросы биологической физики и химии. БФФХ-2020». Севастополь, 2020. С. 187.
11. Попова А.А., Беданок Р.А. О кинетике электрокоагуляционной очистки природных вод// Материалы XV Межд. научной конф. «Актуальные вопросы биологической физики и химии. БФФХ-2020». Севастополь, 2020. С. 188.

УДК 544.653.3

ББК 24.57

**ПОИСК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ФИКСАЦИИ
МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ЛИТИЙ-АЗОТНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ЯЧЕЙКЕ**
**SEARCH OF ELECTROLYTES FOR HIGHLY-EFFICIENT FIXING OF MOLECULAR
NITROGEN USING LITHIUM-NITROGEN ELECTROCHEMICAL CELL**

Захарченко Т.К.^{1,2}, Дернов Г.В.²
Zakharchenko T.K.^{1,2}, Dernov G.V.²

¹ *ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Россия, г. Москва),*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, г. Москва)*

¹ *N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, RAS (Moscow, Russia),*

² *Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia)*

Аннотация: Проведен поиск электролитных систем на основе литий-содержащих апротонных растворителей в которых потенциально может протекать электрохимическая реакция восстановления азота.

Ключевые слова: фиксация азота, реакция восстановления азота, апротонный растворитель, литий-азотная электрохимическая ячейка.

Annotation: We searched for lithium-containing electrolyte system based on aprotic solvents in which electrochemical nitrogen reduction reaction could potentially occur.

Keywords: nitrogen fixation, nitrogen reduction reaction, aprotic solvent, Li-nitrogen electrochemical cell.

Проблема фиксации азота из атмосферы является одним из актуальных вопросов химической промышленности. Соединения азота необходимы, в основном, для производства удобрений. Азотсодержащие почвы обладают высокой урожайностью, однако они очень быстро истощаются с каждым новым урожаем. При этом, к сожалению, большая часть растений не поглощает азот из атмосферы, что приводит к необходимости вносить азот в почву искусственно в виде удобрений. 90% производимого в мире аммиака получают в процессе Габера-Боша из азота и водорода при высоких температуре и давлении. Данный процесс не отвечает современным экологическим требованиям, т.к. требует использования природного газа и приводит к большим выбросам диоксида углерода. Также процесс Габера-Боша может осуществляться только на заводах непрерывного цикла, что приводит к локализации крупнотоннажных производств. Поэтому в настоящее время ведется активный поиск альтернативных методов фиксации азота, с помощью которых можно производить азотсодержащие вещества в относительно малых количествах в местах его потребления, используя при этом альтернативные источники энергии. В частности, большое внимание уделяется электрохимическому восстановлению молекулярного азота. Наибольшее количество исследований в данной области посвящено восстановлению азота в водных электролитах. Однако такие процессы идут с низкими выходами по току аммиака (до 10%), так как потенциалы восстановления водорода и азота близки, а растворимость азота в воде мала, что приводит к выделению наряду с аммиаком молекулярного водорода. Использование апротонных электролитов для электрохимического получения нитридов металлов, последующий гидролиз которых приводит к выделению аммиака, может приводить к существенно более высокой кулоновской эффективности [1].

Li_3N можно получать электрохимически, проводя РВА в присутствии ионов лития в апротонной среде. Такой подход был впервые продемонстрирован в 2017 году в работе [2]. В ячейке, состоящей из анода - металлического лития, электролита 1 М LiCF_3SO_3 в тетраглиме и пористого углеродного катода наблюдали обратимое образование/разложение нитрида лития в ходе циклирования. После разряда и гидролиза продуктов, образовавшихся на поверхности катода, была оценена кулоновская эффективность процесса фиксации азота, как отношение количества образовавшегося аммиака к количеству электричества, протекшего в

ходе разряда – она составила 59%. В работе [3] в схожей системе наблюдали образование в ходе разряда как Li_3N , так и побочный продукт - LiOH . Также необходимо отметить, что разрядное напряжение такой ячейки около 0.8 В при том, что теоретическое значение потенциала для реакции $\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N} - 0.45\text{В}$. Предполагается, что это может быть связано с участием в реакции примесей воды и кислорода из электролита, что приводит к образованию на катоде LiNO_2 и NH_3 вместо нитрида лития, которые имеют более высокие потенциалы образования. Однако детальное исследования механизма данных процессов, к сожалению, отсутствует.

Относительно низкие кулоновские эффективности металл-азотных ячеек связаны, в том числе, с протеканием побочных реакций в ходе РВА. Можно предположить, что электролит также принимает участие в данных побочных реакциях. Однако систематическое исследование влияния состава электролита на процесс РВА в апротонных растворителях в литературе отсутствует.

В связи со всем вышесказанным, целью данной работы является поиск электролита (апротонного растворителя и соли) для достижения высокой кулоновской эффективности процесса фиксации азота в электрохимической ячейках с анодом из металлического лития.

В ходе работы был протестирован ряд электролитов в модельных двухэлектродных электрохимических ячейках, где в качестве отрицательного электрода был использован металлический литий, а в качестве положительного электрода промышленно изготовленная углеродная бумага марок TGP- H-90 (Toray) и #0414 (SIGRACET), а также никелевая пена. Выбор электродов обусловлен тем, что катод для реальной металл-азотной ячейки будет изготовлен из углеродных материалов так как они обладают рядом преимуществ: малая масса, высокая электропроводность, простота изготовления пористых материалов. Однако исследование РВА на поверхности углеродных материалов тем, что интеркаляция лития в углеродный материал происходит при близком к реакции восстановления азота потенциале (выше потенциала осаждения лития). Поэтому в ряде экспериментов был использован электрод, изготовленный из никеля, поскольку он, в отличие от многих металлов, не образует сплавы с литием.

В качестве электролита были протестированы бис-трифторметилсульфолимиид лития (LiTFSI) и LiClO_4 . Для приготовления растворов электролитов были использованы апротонные растворители, которые обладают относительной устойчивостью к восстановлению металлическим литием (те, которые пассивируют литий) – пропиленкарбонат, диметоксиэтан, тетраглим, диметилсульфоксид.

Сборку ячеек проводили в сухом перчаточном боксе с атмосферой аргона. Готовые ячейки внутри перчаточного бокса помещали в герметичные контейнеры, оснащённые электрическими вводами, запорной арматурой для продувки азотом и предварительно активированными цеолитными молекулярными ситами для осушения газа. После извлечения из перчаточного бокса контейнеры с ячейками продували особо чистым азотом в течение 15 минут и затем герметизировали, сохраняя таким образом атмосферу азота внутри контейнера, внутренний объем которого многократно превышал объем ячейки. Снижение давления азота при разряде ячеек при этом можно считать пренебрежимо малым по сравнению с его начальным давлением.

На рисунке 1 представлены результаты ряда экспериментов по разряду ячеек с различными электролитами и электродными материалами в атмосфере аргона и кислорода. Ни в одном случае существенного увеличения емкости в присутствии азота не наблюдается. Наблюдаемая разрядная емкость, по-видимому, относится к процессу восстановления электролита и/или примесей в нем. Необходимо отметить, что в отличие от представленных в литературе экспериментов [2,3] в данном случае разряд проводился до напряжения 0.05 В (ниже теоретического напряжения образования Li_3N). Следовательно, в протестированных электролитных системах реакции восстановления азота не происходит. Это также было

подтверждено бесцветной окраской раствора реактива Несслера при погружении в него положительного электрода после процесса разряда.

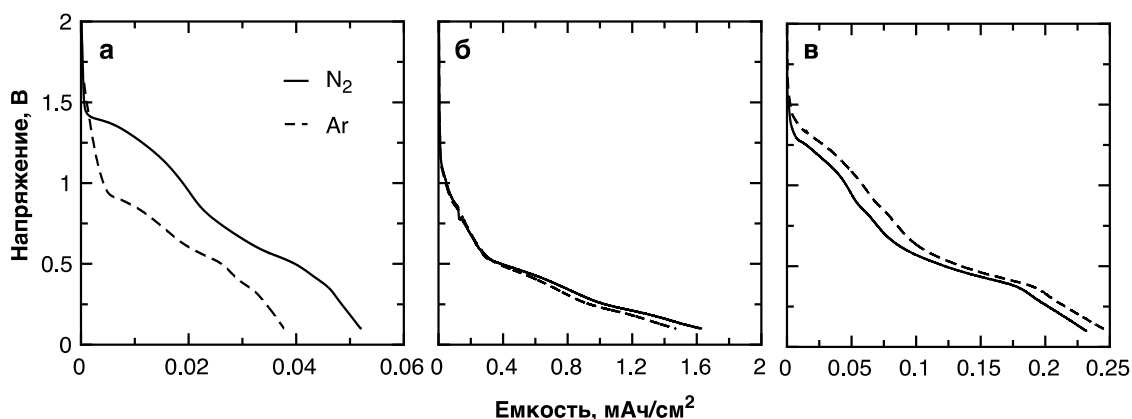


Рис. 1. Гальваностатические разрядные кривые ячеек с положительным электродом из никелевой пены и электролитом 0.5M LiClO₄ в диглиме (а); углеродная бумага SIGRACET, 1M LiTFSI в диглиме (б), никелевая пена 1M LiClO₄ в ДМСО (в) при разряде в атмосфере аргона и азота.

Следующим шагом стала проверка эффективности катализатора на основе диоксида марганца, который ранее продемонстрировал свою эффективность в Na-N₂ электрохимической ячейке [4]. Для этого были синтезированы висеры α-MnO₂ согласно методике, приведенной в работе [4] – путем нагревания смеси водных растворов KMnO₄ и MnSO₄ при температуре 80°C в течении 24 часов. Состав и морфология полученных висеров были подтверждены методами порошковой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии, соответственно. Для исследования каталитической активности порошок был нанесен на углеродную бумагу TGP-H-90 и полученный электрод был использован в качестве катода в двухэлектродной ячейке. Катодный цикл вольтамперограммы ячейки в атмосфере аргона и азота представлен на рисунке 2. Можно видеть, что форма вольтамперограмм в различных атмосферах похожа, а протекающий ток связан с процессом восстановления оксида марганца. Таким образом в данных условиях реакция восстановления азота также не происходит.

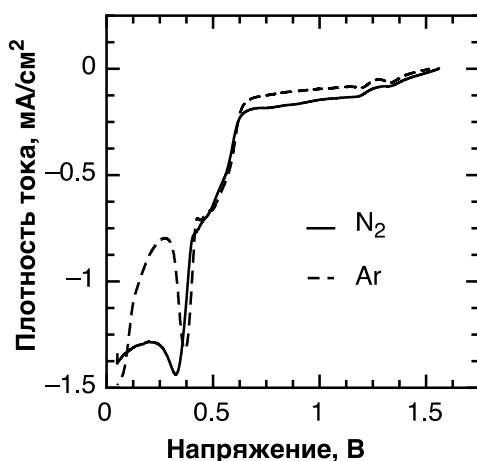


Рис. 2. Вольтамперограмма электрода из углеродной бумаги TGP-H-90 с нанесенными частицами α-MnO₂ в 1M LiClO₄ в тетраглиме в атмосфере аргона и азота. Скорость развертки 0.2 мВ/с.

Таким образом, на основании данных гальваностатического разряда литий-азотных электрохимических ячеек с различными апротонными электролитами на основе

пропиленкарбоната, диметоксиэтана, тетраглима, диметилсульфоксида в атмосфере аргона и азота было установлено, что реакция восстановления азота в такой системе не протекает, даже в присутствии катализатора α -MnO₂.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (номер гранта МК-3153.2021.1.)

Список использованной литературы

1. Qing G. и др. Recent Advances and Challenges of Electrocatalytic N₂ Reduction to Ammonia // Chem Rev. 2020. Т. 120. № 12. С. 5437–5516.
2. Ma J.-L. и др. Reversible Nitrogen Fixation Based on a Rechargeable Lithium-Nitrogen Battery for Energy Storage // Chem. 2017. Т. 2. № 4. С. 525–532.
3. Zhang Z. и др. Li-N₂ Batteries: A Reversible Energy Storage System? // Angewandte Chemie Int Ed. 2019. Т. 58. № 49. С. 17782–17787.
4. Ge B. и др. A proof-of-concept of Na-N₂ rechargeable battery // Energy Storage Mater. 2019. Т. 23. С. 733–740.

УДК 544.6.018
ББК 24.57

**РЕДОКС-ПОВЕДЕНИЕ АДСЛОЯ NO НА Pt(111) И ВИЦИНАЛЬНЫХ
ПОВЕРХНОСТЯХ**
REDOX-BEHAVIOR OF NO ADLAYER ON Pt(111) AND VICINAL SURFACES

Молодкина Е.Б.², Эренбург М.Р., Руднев А.В.
Molodkina E.B., Ehrenburg M.R., Rudnev A.V.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук (Россия,
г. Москва)*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russia,
Moscow)*

Аннотация: Исследовано частичное восстановление в хлорной кислоте полного (плотного) адслоя NO на Pt(111), сформированного в нитритном растворе. Обнаружен ранее не описанный в литературе обратимый редокс-переход при 0.6 В, обусловленный окислением/восстановлением продуктов частичного восстановления полного адслоя NO в хлорной кислоте. Аналогичный пик обнаружен и при исследовании электровосстановления нитрат-аниона в хлорной кислоте на Pt(111). Подробно изучено поведение в широкой области потенциалов частично восстановленного плотного адслоя NO на Pt(111) при различных степенях его восстановления. Проведено сравнение поведения частично восстановленного адслоя NO на Pt(111) и на ступенчатых гранях монокристаллов платины с террасами (111) и моноатомными ступенями (111) и (100).

Abstract: Partial reduction in perchloric acid of a full (compact) NO adlayer on Pt(111) formed in a nitrite solution. A reversible redox transition at 0.6 V not yet described in the literature has been identified. It is attributed to the oxidation/reduction of products of partial reduction of a full NO adlayer in perchloric acid. A similar peak has also been detected in the case of the nitrate anion electroreduction in perchloric acid on Pt(111). The behavior of a partially reduced compact NO adlayer has been studied in detail in a wide range of potentials for different adlayer reduction degrees. The behavior of a partially reduced NO adlayer has been compared for Pt(111) and stepped platinum single crystal surfaces with (111) terraces and monoatomic (111) and (100) steps.

Ключевые слова: монокристаллы, электровосстановление NO, частичное восстановление, ступенчатые грани платины, окисление NO.

Key words: single crystals, NO electroreduction, partial reduction, stepped platinum faces, NO oxidation.

Введение

Процесс электровосстановления нитрат-аниона представляет значительный интерес для исследователей как с фундаментальной (исследование многостадийной реакции, свойства промежуточных продуктов), так и с практической (обработка воды) точек зрения. NO – один из ключевых промежуточных продуктов электровосстановления нитрат-аниона. Оксид азота NO играет важную роль и как промежуточный продукт, и как реагент в ряде экологически и промышленно значимых процессов.

Электрохимическое поведение NO на платиновых электродах является важной частью электрохимии азот-содержащих соединений [1]. Применение монокристаллических электродов с хорошо определенными поверхностями различной ориентации позволяет установить корреляции между структурой адсорбционных мест на поверхности и их реакционной способностью в отношении редокс-переходов NO. Ранее были изучены редокс-превращения преадсорбированных насыщенных монослоев NO на различных монокристаллических платиновых электродах. Было показано, что полное электровосстановление монослоя NO до аммиака отвечает единичному острому пику на вольтамперограмме в случае Pt(100) и двум пикам, отвечающим восстановлению молекул NO, адсорбированных в положениях atop и 3-fold hollow, в случае Pt(111). Электроокисление NO приводит к формированию нитрит-анионов. В настоящей работе мы обсудим поведение

² Авторы для переписки/Corresponding authors: molodkina_elena@mail.ru; mehrenburg@phyche.ac.ru; rudnev@phyche.ac.ru.

продуктов частичного восстановления плотного слоя NO на (111) и некоторых ступенчатых гранях с террасами (111), а также сравним полученные результаты с имеющимися данными для Pt(100).

Методическая часть

В работе использовали монокристаллы платины, выращенные по методу Клавилье [2] с низкоиндексными гранями (111) и (100), а также ступенчатые монокристаллы с террасами (111) шириной 2–9 атомов и моноатомными ступенями различной конфигурации.

Электрохимические измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку в отдельном пространстве, в качестве электрода сравнения – обратимый водородный электрод в том же растворе, что и в рабочем пространстве ячейки. Монокристаллические электроды отжигали в пламени горелки, охлаждали в потоке смеси аргона и водорода, а затем переносили в ячейку и формировали мениск при потенциале, при котором отсутствовали фарадеевские реакции. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и потенциостатические транзиенты тока получали при помощи потенциостата и программного обеспечения, разработанных в ИФХЭ РАН.

Полный слой NO на монокристаллических поверхностях формировали путем выдержки в подкисленном растворе 0.5 М NaNO₂. Наличие плотного слоя NO на поверхности проверяли по отсутствию фарадеевских токов на ЦВА электродов в диапазоне 500–850 мВ.

Результаты

При циклировании Pt(111) в нитратном растворе в хлорной кислоте на ЦВА регистрируется дополнительная пара пиков при 0.6 В, ранее не описанная в литературе. Она обусловлена окислением/восстановлением продукта частичного восстановления NO, представляющего собой как интермедиат восстановления нитрат-аниона. Параметры пиков редокс-процесса в анодной области при 0.6 В на (111) зависят от концентрации нитрата, скорости развертки и катодного предела циклирования потенциала.

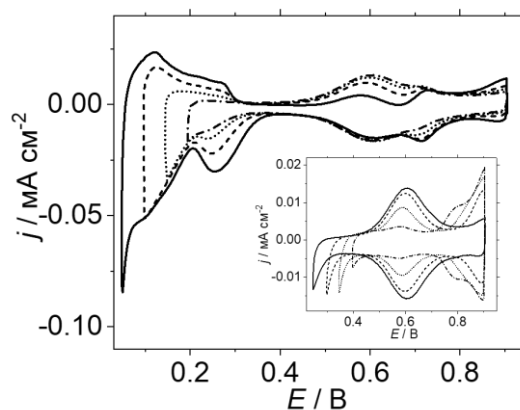


Рис. 1. Стационарные ЦВА Pt(111) в 0.1 М HClO₄ + 20 мМ NaNO₃. Скорость развертки 0.05 В с⁻¹.

На рис. 1 представлены ЦВА на Pt(111) в нитратном растворе с различными катодными пределами циклирования. По мере смещения потенциала в катодную область до 0.4 В начинается восстановление NO, сформированного ранее в процессе восстановления нитрат-аниона. При этом на ЦВА появляется пара пиков при 0.6 В, отвечающая редокс-переходам продуктов восстановления NO. При дальнейшем уменьшении катодного предела циклирования потенциала высота этих пиков растет, а в анодной области, помимо редокс-пика, на ЦВА появляются токи адсорбции/десорбции OH.

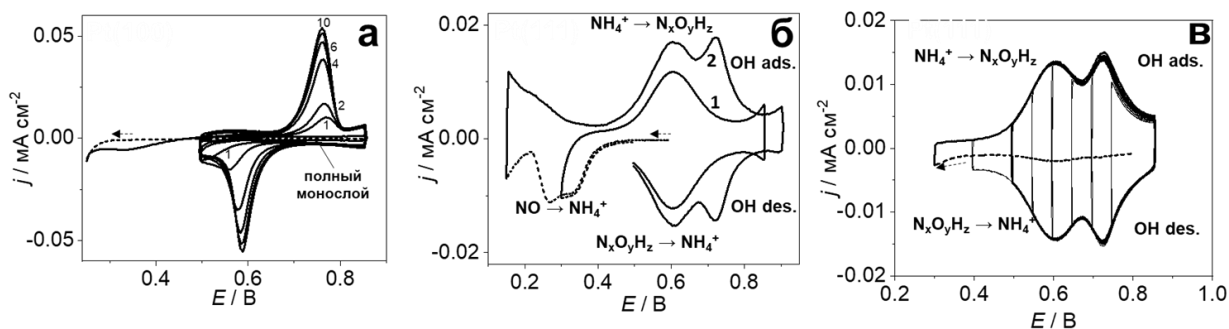


Рис. 2. (а) ЦВА (а) Pt(100) с адслоем NO; цифры на рисунке (а) обозначают номер цикла после частичного восстановления монослоя NO. (б, в) ЦВА Pt(111) с адслоем NO в растворе 0.1 М HClO₄: (б) после единичного циклирования до потенциала частичного восстановления адслоя NO и (в) после многократного циклирования до потенциала частичного восстановления адслоя NO (на рисунке приведен последний катодный скан восстановления адслоя). Скорость развертки потенциала 0.005 В с⁻¹ (пунктирные кривые, обозначенные стрелками) и 0.05 В с⁻¹ (все остальные). Пояснения см. в тексте.

Обратимый пик при 0.6 В можно видеть и в безнитратном растворе после частичного восстановления предадсорбированного плотного слоя NO. Восстановление части монослоя NO на Pt(100) приводит к появлению редокс-пиков перехода $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NO}$ в диапазоне потенциалов 0.50–0.85 В (Рис. 2а). Высота пиков сначала возрастает, а затем снижается, что было объяснено на основании островковой модели разрушения плотного монослоя [5]. Единичная развертка до потенциала пика восстановления NO_{atop} на Pt(111) приводит к появлению пары пиков, ранее не описанных в литературе и расположенных при тех же потенциалах, что и описанные выше пики в нитратных растворах (рис. 2б, кр. 1). В отличие от ЦВА на Pt(100), эти пики остаются стабильными и практически не меняются при дальнейшем циклировании. При многократной развертке до потенциала пика восстановления NO_{atop} (рис. 2в,), а также при единичной развертке до потенциала восстановления $\text{NO}_{\text{hollow}}$ (рис. 2б, кр. 2) появляются дополнительные пики редокс-переходов OH-частиц, адсорбированных на Pt(111). Однако кривые на Pt(111) остаются стабильными при циклировании в узкой области потенциалов, в противоположность явной эволюции пиков на ЦВА, полученных для Pt(100).

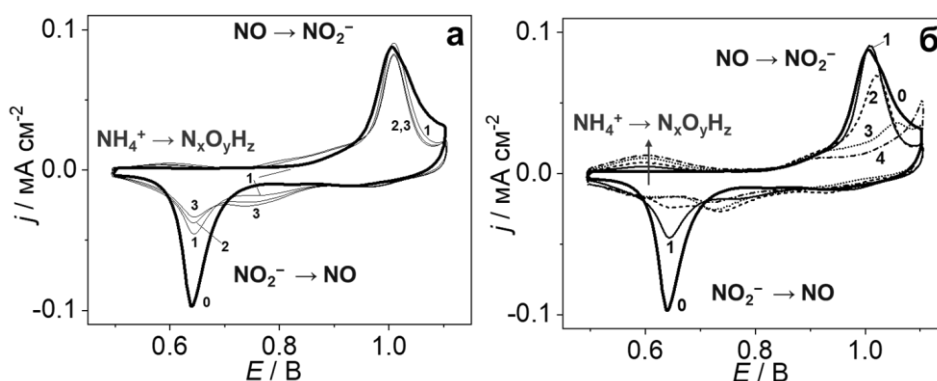


Рис. 3. Редокс-переходы в насыщенном (жирные кривые 0) и частично восстановленном (остальные кривые) адслоем NO на Pt(111) в 0.1 М HClO₄. (а) Кривые (1–3) соответствуют трем последовательным циклам после частичного восстановления адслоя NO однократным циклированием до 0.35 В. (б) Кривые (1–4) соответствуют адслоям NO, частично восстановленным путем однократного циклирования до (1) 0.350 В; (2) 0.325 В; (3) 0.300 В; (4) 0.275 В. Скорость развертки 50 мВ/с.

Для полного понимания процессов, протекающих в адсорбционном слое, рассмотрим вольтамперограммы окисления частично восстановленного адслоя NO.

После восстановления небольшого количества NO путем циклирования до начала пика восстановления $\text{NO}_{\text{атоп}}$ анодный пик перехода NO в нитрит-анион (Рис. 3а, кр. 1) практически совпадает с пиком, полученным для полного окисления монослоя (Рис. 3а, кр. 0). Такое частичное восстановление монослоя также приводит к появлению дополнительного пика на катодной ветви ЦВА и к постепенному перераспределению заряда между катодными пиками в процессе циклирования (Рис. 3а, кр. 1–3). Это, вероятно, связано с постепенным разупорядочением плотного монослоя адсорбата после частичного восстановления адслоя NO. Тем не менее, чем выше степень восстановления исходного монослоя NO, тем ниже пик окисления NO до нитрит-аниона (Рис. 3б), пока, наконец, этот пик полностью не пропадает (Рис. 3а, кр. 4). В то же время, пик при 0.6 В, отвечающий окислению до некоторого неизвестного соединения $\text{N}_x\text{O}_y\text{H}_z$, растет по мере увеличения количества восстановленного NO. Таким образом, $\text{N}_x\text{O}_y\text{H}_z$ не является оксидом азота NO и не окисляется ни до NO, ни до нитрит-аниона при потенциалах больше 0.9 В.

Наконец, рассмотрим редокс-переходы в адслоях NO на вицинальных поверхностях Pt(111). Как и в случае Pt(111), на вольтамперограммах восстановления NO на вицинальных монокристаллах Pt(111) имеется два основных катодных пика, а при частичном восстановлении адслоя NO возникает обратимая пара пиков при 0.6 В. Таким образом, соответствующее промежуточное вещество $\text{N}_x\text{O}_y\text{H}_z$ в случае ступенчатых граней с террасами (111) то же, и в случае Pt(111). При увеличении концентрации ступеней (снижение ширины террас (111)) на соответствующих кривых восстановления происходит снижение скорости восстановления NO и/или более быстрая десорбция аммиака в процессе анодной развертки потенциала. Можно заключить, что редокс-процесс отвечает окислению молекул аммиака, расположенных, главным образом, на террасах (111).

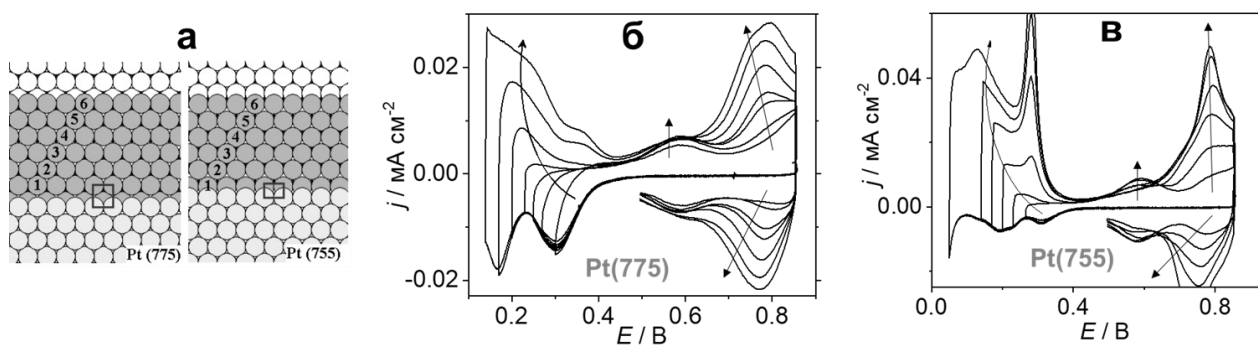


Рис. 4. (а) Структуры монокристаллических электродов (775) и (755). (б, в) ЦВА (б) Pt(775) с адслоем NO и (в) Pt(755) с адслоем NO в растворе 0.1 М HClO_4 при скорости развертки потенциала (б) 0.005 V s^{-1} и (в) 0.002 V s^{-1} (кривые катодного восстановления адслоя NO) и 0.05 V s^{-1} (все остальные).

Выводы

Подробно изучено поведение частично восстановленного полного (плотного) монослоя NO на Pt(111) в хлорной кислоте, сформированного в нитритном растворе. Обнаружен ранее не описанный в литературе обратимый редокс-переход при 600 мВ, обусловленный окислением/восстановлением продуктов частичного восстановления полного слоя NO в безнитратном растворе. Аналогичная пара пиков отмечена при циклировании Pt(111) в кислых нитратных растворах; изучены условия ее проявления и дальнейшая эволюция в процессе циклирования. Изучено поведение частично восстановленного плотного слоя при различных степенях восстановления в широкой области потенциалов, показана эволюция

обнаруженных пиков редокс-перехода при 0.6 В. Изучено окисление частично восстановленного монослоя NO в зависимости от степени восстановления. Проведено сравнение поведения частично восстановленного монослоя NO на Pt(111) и на ступенчатых гранях монокристаллов платины с террасами (111) и моноатомными ступенями с ориентацией (111) и (100). Показано, что и в случае таких ступенчатых монокристаллов наблюдаемый редокс-процесс отвечает окислению молекул аммиака, расположенных, главным образом, на террасах (111).

Благодарности. Работы выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список использованной литературы

1. Rosca V., Duca M., de Groot M.T., Koper M.T.M. Nitrogen Cycle Electrocatalysis, Chem. Rev. 2009; 109: 2209-2244.
2. Clavilier J. Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental, and Applications. Ed. A. Wieckowski, N.Y.: Marcel Dekker, Inc. 1999. P. 231.
3. Molodkina E.B., Botryakova I.G., Danilov A.I., Souza-Garcia J., Figueiredo M.C., Feliu J.M., Russ. J. Electrochem. 2014; 50: 370-378.

УДК 544.6.018
ББК 24.57

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Pt И Au ИЗ ГЛУБОКИХ
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
ELECTRODEPOSITION OF COPPER ON Pt AND Au SINGLE CRYSTALS FROM DEEP
EUTECTIC SOLVENTS**

Зайцев О.И., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р.³, Руднев А.В.¹
Zaytsev O.I., Molodkina E.B., Ehrenburg M.R.,¹ Rudnev A.V.¹

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук (Россия,
г. Москва)*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russia,
Moscow)*

Аннотация: Электроосаждение металлов из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) весьма привлекательно благодаря уникальным свойствам и дешевизне таких растворителей, позволяющим рассматривать их в качестве замены водным растворам. Осаждение меди – хороший модельный процесс для изучения нуклеации и роста осадка в ГЭР. В настоящей работе изучено электроосаждение меди из раствора ГЭР на основе холинхлорида и этиленгликоля (ethaline) на монокристаллические электроды Pt(111) и Au(111).

Abstract: Electrodeposition of metals from the deep eutectic solvents (DES) is very attractive due to their unique properties and cheapness, which allows considering such solvents as a replacement for aqueous solutions. Copper deposition is a good model process for studying the metal deposit nucleation and growth in DESs. Here we discuss Cu electrodeposition from DESs based on choline chloride and ethylene glycol (ethaline) onto single crystal Pt(111) and Au(111) electrodes.

Ключевые слова: монокристаллы, электрохимическое осаждение Cu, нуклеация, UPD, глубокие эвтектические растворители.

Key words: single crystals, Cu electrodeposition, nucleation, UPD, deep eutectic solvents.

Введение

Электроосаждение металлов из ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) уже второе десятилетие привлекает большое внимание исследователей [1,2] благодаря их уникальным свойствам, таким как химическая, термическая и электрохимическая стабильность, низкая летучесть и высокая ионная проводимость. Глубокие эвтектические растворители третьего типа (смесь четвертичных аммониевых солей с донорами водородных связей (ДВС)) обладают также такими преимуществами, как простота синтеза, низкая токсичность и биоразлагаемость. Начальные стадии осаждения меди из водных растворов (осаждение при недонапряжении (UPD) и перенапряжении (OPD)) хорошо изучены. Таким образом, электрохимическое осаждение меди – хороший модельный процесс для изучения нуклеации и роста осадка в ГЭР. Следует отметить, что хотя имеются некоторые данные относительно возможности UPD меди в ГЭР [3] на монокристаллах золота, работы по исследованию UPD меди на монокристаллах платины в ГЭР в литературе отсутствуют. В этой работе исследовано осаждение меди из ГЭР на основе холинхлорида и этиленгликоля (ethaline) на монокристаллических электродах Au(111) и Pt(111), а также на поликристаллическом платиновом электроде, Pt(poly).

Методическая часть

Перед экспериментом холинхлорид дополнительно сушили при повышенной температуре (80–100°C). Для приготовления ethaline смешивали холинхлорид с этиленгликолем в мольном отношении 1:2 (Рис. 1). Осаждение меди изучали в растворе ГЭР, содержащем CuCl (Alfa Aesar, 99.999%). Взвешивание реактивов и приготовление растворов

³ Авторы для переписки/Corresponding authors: mehrenburg@phyche.ac.ru; rudnev@phyche.ac.ru.

осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона. По данным титрования по Карлу Фишеру количество воды в приготовленных растворах не превышало 1000 ppm.

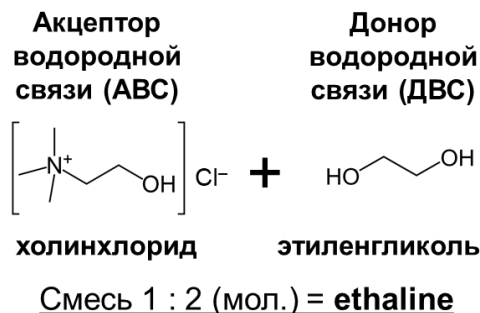


Рис. 1. Структурные формулы исходных соединений и состав ethaline.

Для электрохимических измерений применяли специально изготовленную герметичную стеклянную ячейку с одним отделением (объем ИЖ в ячейке 1.8 мл). Перед работой ячейку в разобранном виде обрабатывали горячей 25% HNO₃ с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q. Далее все части ячейки сушили при 105 °С. Ячейку собирали в горячем состоянии и заполняли ИЖ в перчаточном боксе в атмосфере азота. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электрода сравнения применяли герметичный Ag/AgCl электрод сравнения (Edaq). До измерений сквозь ИЖ продували аргон, во время измерений аргон продували над раствором. Для работы использовали монокристаллы Pt(111) и Au(111), изготовленные по методу Клавилье [4]. Electrodes отжигали в пламени горелки, а затем охлаждали в потоке Ar. Далее электрод вносили в ячейку и формировали мениск при потенциале, при котором отсутствовали фарадеевские реакции. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и потенциостатические транзиенты тока получали при помощи потенциостата и программного обеспечения, разработанных в ИФХЭ РАН.

Результаты

Одна из наиболее важных задач при изучении поведения электродов в новой среде заключается в определении электрохимического окна системы, т.е. диапазона потенциалов, в котором стабильны как электроды, так и раствор электролита. Мы исследовали электрохимические окна для указанных трех типов электродов (Pt(poly), Pt(111) и Au(111)) в растворах ethaline без добавления солей меди. В случае платины как анодные, так и катодные потенциалы разложения ГЭР практически не зависят от структуры поверхности электрода. В случае Au(111) катодный предел электрохимического окна в ethaline выше, чем для платины. В то же время, анодный предел определяется началом растворения золота (около 0.4 В).

На рис. 2 показаны характерные ЦВА на платиновых и золотом электродах в растворе ethaline + 10 mM CuCl. На ЦВА наблюдаются два катодных пика, соответствующих восстановлению Cu(II) до Cu(I) и Cu(I) до Cu(0) и два анодных, соответствующих обратным процессам (см. обозначения на Рис. 2а). Имеется явное различие в форме ЦВА на Pt(111) и поликристаллической Pt (рис. 2а, жирная и тонкая кривые, соответственно). В случае Pt(111) на ЦВА присутствуют дополнительные катодные (K1, K2) и анодные (A1, A2) пики. Такие пики отсутствуют на кривых в ГЭР, не содержащем ионы меди. Острая форма пика A1 характерна для фазовых переходов в адсорбционном слое на поверхностях монокристаллических электродов. Таким образом, данные пики можно приписать адсорбции меди (UPD Cu) на террасах (111). Такие небольшие характерные пики также наблюдаются на ЦВА Au(111) (рис. 2б, вставка, указаны стрелками). Анализ ЦВА в узком диапазоне потенциалов показал, что общий заряд дополнительных пиков A1 и A2 в случае Pt(111) примерно соответствует заряду растворения полного монослоя адатомов Cu при условии, что Cu_{ад} окисляется до Cu(I). Это отличается от UPD Cu в водных растворах, где конечным продуктом электроокисления адатомов меди являются ионы Cu(II).

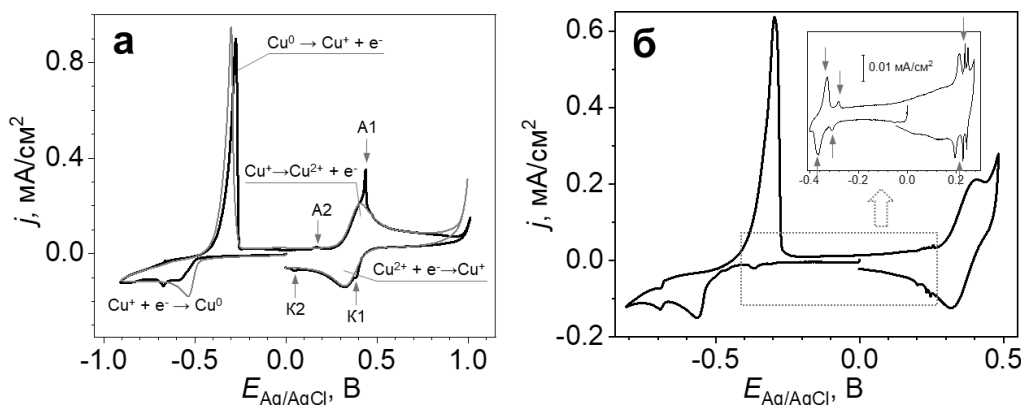


Рис. 2. ЦВА в ethaline + 10 mM CuCl: (а) на Pt(111) (жирная кривая) и Pt(poly) (тонкая кривая); (б) на Au(111). На вставке показана ЦВА в том же растворе на Au(111) в узком диапазоне потенциалов. Скорость развертки 0.01 В с^{-1} .

Были также посчитаны коэффициенты диффузии меди на основании уравнения Рэндлса-Шевчика для различных концентраций Cu(I): $2.8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для 10 mM CuCl и $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для 100 mM CuCl. Увеличение концентрации ионов Cu(I) приводит к заметному снижению скорости их диффузии за счет увеличения вязкости раствора.

Выводы

Было изучено электроосаждение меди из растворов ethaline, содержащих Cu(I). Сравнение ЦВА Pt(111), Pt(poly) и Au(111), полученных в растворах ethaline без добавок и с добавкой соли Cu(I), показало наличие процесса UPD меди, протекающего на террасах (111). Причем, на Pt(111), по-видимому, образуется полный монослой адатомов Cu, а их окислительное растворение происходит до ионов Cu(I). Определены также значения вязкости растворов и коэффициентов диффузии ионов меди в ethaline для различных концентраций меди.

Благодарности. Работы выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список использованной литературы

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 2014; 114: 11060-11082.
2. Rudnev A.V. Electrodeposition of Lanthanides from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents, *Russ. Chem. Rev.* 2020; 89: 1463-1482.
4. Sebastian P., Gomez E., Climent V., Feliu J.M. Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: New insights, *Electrochem. Commun.* 2017; 78: 51-55.
5. Clavilier J. *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental, and Applications*. Ed. A. Wieckowski, N.Y.: Marcel Dekker, Inc. 1999. P. 231.

УДК 541.138.3

ББК: 24.57

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ni-Re-P, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
PHYSICO CHEMICAL AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF Ni-Re-P ALLOYS OBTAINED BY ELECTROLESS DEPOSITION

Жуликов В.В., Крутских В.М., Герасимов М.В.

Zhulikov V.V., Krutskikh V.M., Gerasimov M.V.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, Москва)

A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences (Russia, Moscow)

Аннотация: Исследована каталитическая активность, химический состав, коррозионная устойчивость и структура сплавов Ni–Re–P, полученных химико-каталитическим восстановлением ионов металлов из цитратного раствора с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Установлена взаимосвязь между коррозионной устойчивостью покрытий и их структурой. Каталитическая активность сплавов Ni–Re–P по отношению к реакции выделения водорода проявляется в виде экстремальной зависимости транзиентов токов за 2 часа катодной поляризации при изменении концентрации перрената калия в растворе.

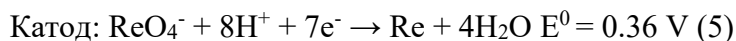
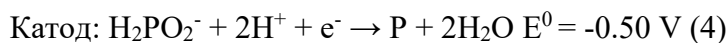
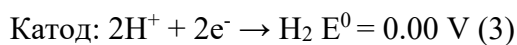
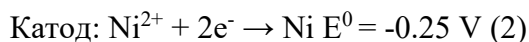
Ключевые слова: рений, никель, химико-каталитическое осаждение.

Abstract: Catalytic activity, chemical composition, corrosion stability and structure of Ni–Re–P alloys are studied. The alloys are obtained by electroless deposition from citrate solutions using sodium hypophosphite as a reducing agent. The relationship between the film structure and their corrosion stability is established. The catalytic activity of Ni–Re–P alloys with respect to the hydrogen evolution reaction is manifested in the form of an extremal dependence of current transients in 2 h of cathodic polarization under variation of the concentration of potassium perrenate in the solution.

Keywords: rhenium, nickel, electroless deposition.

Введение.

Процесс химико-каталитического осаждения сплавов Ni-Re-P при использовании гипофосфит-иона в качестве восстановителя может быть представлен в виде анодной и катодной реакций, при его рассмотрении с точки зрения электрохимического механизма [1]:



В основе механизма реакций химико-каталитического восстановления ионов металлов лежит гидролиз гипофосфит-ионов с передачей электронов поверхности электрода, сдвигающих его потенциал до значений, достаточных для протекания реакций восстановления ионов металлов.

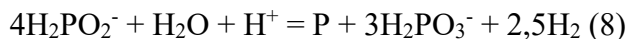
Реакцию взаимодействия гипофосфит-иона с водой (гетерогенный гидролиз) можно представить уравнениями:



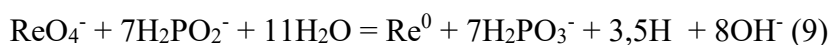
В результате реакции (6) высвобождаются электроны, которые сообщают поверхности металла отрицательный заряд. При наличии в растворе ионов никеля происходит их восстановление:



Совместно с восстановлением ионов никеля протекает реакция восстановления гипофосфит-ионов до элементарного фосфора:



Восстановление рения гипофосфитом натрия из перренат-ионов происходит только при совместном осаждении с никелем, так как при отсутствии ионов никеля в растворе гидролиз гипофосфит-ионов на свежесаженной поверхности в присутствии перренат-ионов прекращается [2]. Парциальную реакцию восстановления перренат-ионов можно представить уравнением:



В работах [3,4], содержание рения в Ni-Re-P покрытиях контролировали путем изменения концентрации перренат-ионов в растворе, а также соотношения концентраций ионов перрената и никеля. Установлено что увеличение содержания рения в сплаве приводило к уменьшению содержания в нем фосфора.

Научный и практический интерес представляют покрытия на основе сплава никель-рений. В настоящей работе предпринята попытка установить влияние концентрации перрената калия в электролите на состав, структуру, электрокаталитические и коррозионно-защитные свойства получаемых покрытий.

Методика экспериментов.

Составы растворов, использованных для осаждения сплавов представлены в таблице 1.

Табл. 1.

	C, ммоль/л	C, г/л
NiSO ₄ * 7H ₂ O	0,01 - 0,1	2,8 – 28
Na ₃ Cit	0,17	53,04
KReO ₄	0,01— 0,05	2,9 — 14,5
NaH ₂ PO ₂ * H ₂ O	0,19	20,14

Процесс химико-каталитического осаждения проводили при температуре 90 °С. Толщина полученных покрытий составляла 8-12 мкм. Информацию о морфологии и элементном составе сплавов получали локальным рентгеноспектральным анализом с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-U3 с энергоанализатором WINEDS. Коррозионные испытания проводили в 15 % HCl в течение 7 дней весовым методом. Рентгенофазовый анализ покрытий проводили на дифрактометре STOE STADI P. Съемку выполняли на медном излучении Cu Kα, в угловом интервале 30-100°. Интерпретацию полученных спектров проводили на основании базы данных JCPDS.

Электрокаталитические свойства полученных покрытий исследовали по отношению к реакции выделения водорода из 1Н раствора серной кислоты.

Результаты и обсуждение.

Как видно из рис. 1, введение перрената калия в раствор для химического осаждения покрытий Ni-P влияет на состав полученных сплавов, а именно на содержание никеля и рения. Несмотря на увеличение концентрации перрената калия в растворе, содержание рения в сплавах уменьшается, а никеля возрастает.

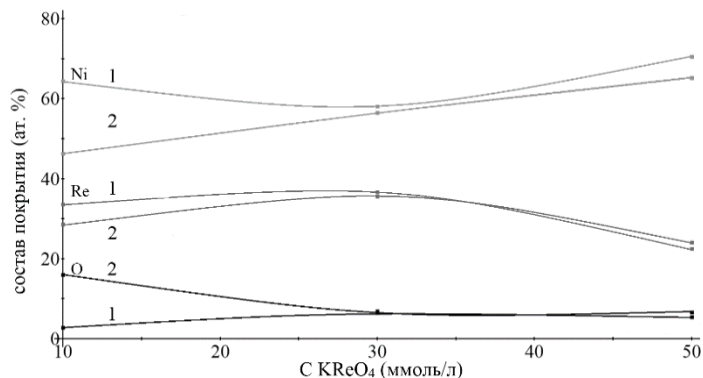


Рис. 1. Зависимость состава покрытий от содержания перрената калия в растворе. 1- свежесоздаваемые; 2 - после проведения коррозионных испытаний.

После проведения коррозионных испытаний наблюдается существенное обеднение поверхности никелем для образца 1 (10 ммоль/л) и незначительное для образцов 2 и 3 (30 и 50 ммоль/л). Содержание кислорода на поверхности покрытий после коррозионных испытаний существенно возрастает для образца 1 и остаётся практически неизменным для образцов 2 и 3. Сопоставление графиков на рис. 1 и 2 показывает, что избирательное растворение никеля (образец 1) соответствует наибольшим значениям скорости коррозии (рис. 2). Однако, возникает вопрос, почему при практически неизменном состоянии поверхности образцов 2 и 3 скорости их коррозии существенно разнятся. Для образца 3 скорость коррозии на порядок меньше по сравнению с образцом 2. При этом содержание рения на поверхности образца 2 на 10 ат. % больше по сравнению с образцом 3. Известно [5], что гальваническим и химическим способами получают в основном аморфные покрытия Re, Ni-Re, Ni-Re-P. Однако, в нашем случае без дополнительной термообработки на образце 3 была получена кристаллическая структура, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3). Анализ химического состава поверхности до и после коррозионных испытаний, а также структуры покрытий позволяет однозначно сделать вывод, что основной причиной более высокой коррозионной стойкости образца 3 является получение новой мелкокристаллической структуры. Можно предположить, что высокая коррозионная устойчивость данной структуры обусловлена реализацией очень сильных связей металл-металл, а именно связи никель-рений, что должно повышать энергию выхода катиона в раствор. Косвенным свидетельством этого является практически неизменное содержание кислорода в поверхностном слое образца 3 до и после проведения коррозионных испытаний по сравнению с образцом 1, где содержание кислорода на поверхности после испытаний возрастает более, чем в 3 раза (рис. 1).

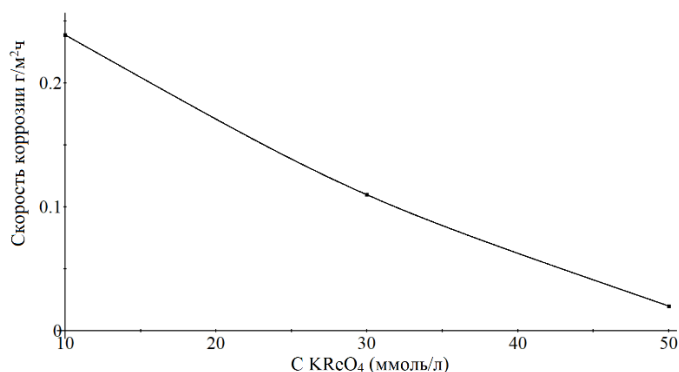


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии покрытий от условий их осаждения.

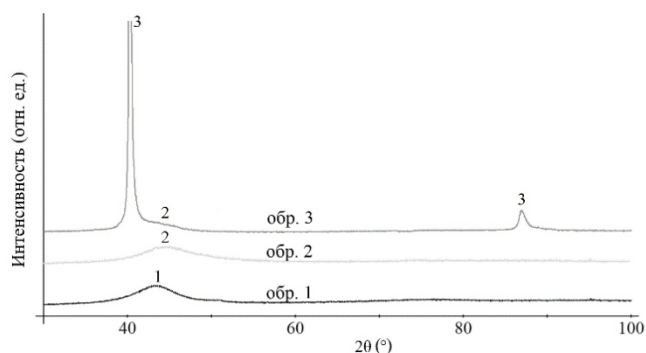


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий. 1- смесь твердых растворов на основе никеля и рения; 2-твердый раствор на основе никеля; 3-кристаллический рений.

Как показано в работе [6] при осаждении Ni-Re-V сплавов химико-каталитическим методом наблюдается снижение стационарного потенциала электрода с $-0,83$ до $-0,70$ В. Это явление можно связать с выигрышем энергии в результате процесса сплавообразования. Поскольку рений является более благородным металлом по сравнению с никелем (уравнения 5 и 2), то наблюдаемое снижение стационарного потенциала при осаждении сплавов указывает на преимущественное осаждение рения перед никелем. В результате при осаждении покрытия из раствора, содержащего 50 ммоль перманганата калия, формируется структура Ni-Re-P, содержащая металлический рений.

Указанный структурный переход оказывает влияние на электрокаталитические свойства полученных покрытий (рис. 4). Наибольшей электрокаталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода обладает образец 2. Установлено, что образец 2, содержащий наибольшее количество рения, обладает наиболее высокой каталитической активностью по отношению к РВВ. Согласно литературным данным [5] высокая каталитическая активность подобных систем может быть обусловлена присутствием в них оксидов тугоплавких металлов. Однако, в отличие от электролитических сплавов, в покрытиях Ni-Re-P рений находится в нулевой степени окисления, а никель в форме гидроксидов. Следовательно, высокая электрокаталитическая активность образца 2 обусловлена аморфностью его структуры. Нисходящая ветвь на рис. 4 также обусловлена образованием упорядоченной структуры покрытия.

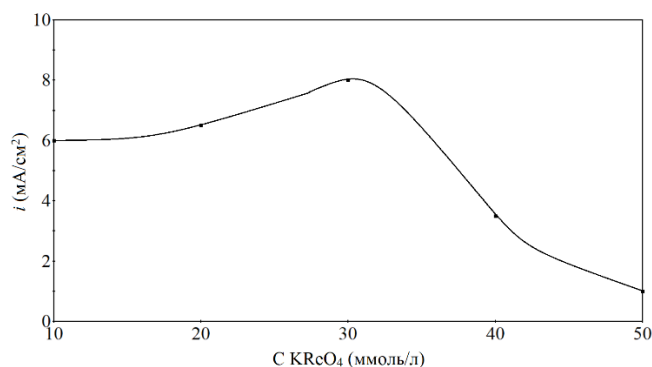


Рис. 4. Зависимость электрокаталитической активности сплавов Ni-Re-P (величины катодной плотности тока РВВ при $E=-100$ мВ) от условий их осаждения.

Список использованной литературы

1. H. Kazimierczak, A. Wierzbicka-Miernik, I Kwiecien. Electroless deposition of Ni-P and Ni-P-Re alloys from acidic hypophosphite baths // *Electrochimica Acta*. 2019 - V. 303, p.157-166.
2. A. B. Drovosekov, M. V. Ivanov, V. M. Krutskikh, Yu. M. Polukarov, Effect of doping nickel-boron alloys with rhenium, molybdenum, or tungsten on kinetic of partial reactions of chemical-catalytic reduction of metal ions // *Russian J. of Electrochemistry*. 2010 - V.46, p.136–143.
3. A. Duhin, A. Inberg, N. Eliaz, Electroless plating of rhenium-nickel alloy // *Electrochimica Acta*. 2011. - V.56, p.9637-9643.
4. D. Mencer, Electroless deposition of amorphous Ni–Re–P alloys from acidic hypophosphite solutions // *J. of Alloys and Compounds*. 2000 – v.306, p.158-162.
5. V. V. Kuznetsov, Yu. D. Gamburg, V.V. Zhulikov, Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta* 2020 - v.354 – 136610.
6. V. M. Krutskikh, A. B. Drovosekov, V.M. Ivanov, Studies of chemical-catalytic formation Ni-Re (Mo, W) – B alloys // *Russian J. of Electrochemistry*. 2016 – v. 52, p. 873-884.

References

1. H. Kazimierczak, A. Wierzbicka-Miernik, I Kwiecien, M. J. Szczerba, A. Korneva, M. Mosiałek, K. Miernik, J. Wojewoda-Budka, Electroless deposition of Ni-P and Ni-P-Re alloys from acidic hypophosphite baths, *Electrochimica Acta* 303 (2019) 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.057>.
2. A. B. Drovosekov, M. V. Ivanov, V. M. Krutskikh, Yu. M. Polukarov, Effect of doping nickel-boron alloys with rhenium, molybdenum, or tungsten on kinetic of partial reactions of chemical-catalytic reduction of metal ions, *Russian J. of Electrochemistry* 46 (2010) 136–143.
3. A. Duhin, A. Inberg, N. Eliaz, E. Gileadi, Electroless plating of rhenium-nickel alloy, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9637-9643. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.030>.
4. D. Mencer, Electroless deposition of amorphous Ni–Re–P alloys from acidic hypophosphite solutions, *J. of Alloys and Compounds* 306 (2000) 158-162.
5. V. V. Kuznetsov, Yu. D. Gamburg, V.V. Zhulikov, Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 354 (2020) 136610 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136610>.
6. V. M. Krutskikh, A. B. Drovosekov, V.M. Ivanov, Studies of chemical-catalytic formation Ni-Re (Mo, W) – B alloys, *Russian J. of Electrochemistry* 52 (2016) 873-884 <https://doi.org/10.1134/S10231935160900>.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА И КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА
СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ**
**INFLUENCE OF ELECTROLYSIS CONDITIONS AND ELECTROLYTE COMPONENTS
ON THE PROPERTIES OF SUPERHYDROPHOBIC COPPER-BASED COATINGS**

В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков
V.G. Glukhov, I.G. Botryakova, N.A. Polyakov

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)

Аннотация: В работе сравниваются три электрохимических способа достижения шероховатости, необходимой для супергидрофобности: реверсивная обработка током, осаждение дендритов и получение композитов Cu-SiC.

Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, супергидрофобные покрытия

Abstract: The work compares three electrochemical methods for achieving the roughness necessary for superhydrophobicity: reversible current treatment, dendrite deposition, and obtaining a Cu / SiC composite.

Key words: electrodeposition, composition coatings, superhydrophobic coatings

Супергидрофобные покрытия обладают рядом позитивных качеств: они защищают металлы от коррозии, от обледенения, способны к самоочищению, снижают трение жидкости и др. Вместе с тем, есть ряд факторов, ограничивающих их применение. В первую очередь, при попытке перейти от лабораторных образцов к их прикладному использованию встаёт вопрос о механической прочности и износостойкости поверхности, так как для достижения супергидрофобности покрытие должно не только иметь неполярные соединения на своей поверхности, но и обладать определенной шероховатостью. Достижение последней зачастую требует создания на поверхности весьма хрупких разветвлённых микроструктур, которые разрушаются даже при самом слабом механическом воздействии. Вторым, не всегда, но часто встречающимся ограничением, становится стоимость и масштабируемость способа получения покрытия.

Гальванический подход к созданию шероховатости сравнительно дешев и масштабируем, а потому перспективен. Несмотря на то, что осаждаемые металлы, в частности медь, часто изначально имеют сравнительно гидрофильную поверхность, это легко изменить нанесением тонкого слоя гидрофобизатора, например, стеариновой кислоты или 1-додекантиола.

Первые опыты были посвящены получению необходимых микроструктур путём реверсивной обработки меди в одномолярном растворе серной кислоты. Пластика металла попеременно поляризовалась при $E_{ан.} = 373$ мВ (х.с.э.) и $E_{кат.} = -1008$ мВ (х.с.э.), продолжительность импульсов варьировалась. При анодной поляризации медь растворялась, при катодной – осаждались дендритные структуры, которые также позже частично растворялись. Лучших результатов получилось достичь при асимметричной обработке: продолжительность анодной поляризации 0,05 секунд, катодной – 0,1 секунда. После выдержки в спиртовом растворе стеариновой кислоты (10 ммоль) покрытие, полученное в течение 40 секунд реверсивной обработки, имело угол смачивания 154 градуса, а в течение 120 секунд – 158 градусов.

К сожалению, эти, как и другие подобные, поверхности с дендритной структурой обладали крайне низкой механической устойчивостью и смывались даже направленной струёй воды.

При осаждении на токе выше предельного из разбавленного электролита меднения (0,25M CuSO₄, 0,5M H₂SO₄) получают более прочные структуры. Наибольшими углами

смачивания обладают покрытия, осажденные в течение 50 секунд при плотностях тока $0,25 \text{ A/cm}^2$ (163 градуса) и $0,5 \text{ A/cm}^2$ (160 градусов).

При данных режимах на поверхности образуются кораллоподобные микроструктуры – Рис. 1. Для придания им большей прочности, было принято решение осадить на малой плотности тока ($0,01 \text{ A/cm}^2$) из того же электролита небольшой слой меди (продолжительность обработки 20 секунд). Он позволил покрытию выдерживать направленную струю воды, но при этом угол смачивания не изменился.

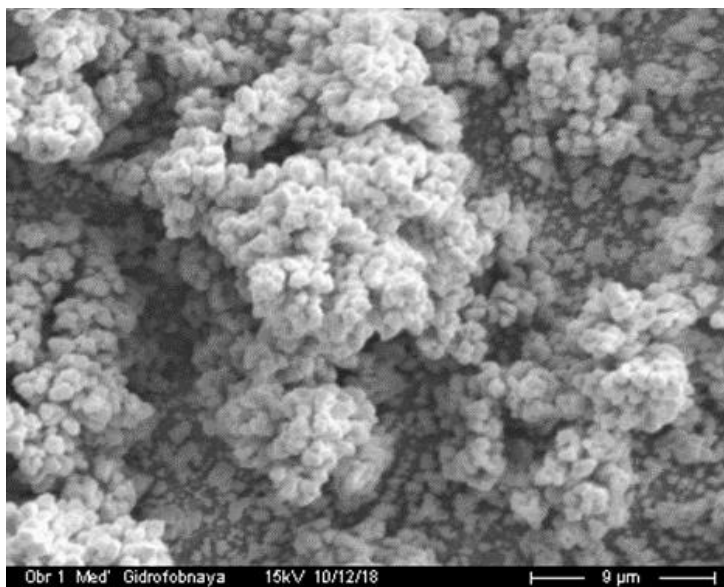


Рис. 1. СЭМ-изображение покрытия полученного, при плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$ из разбавленного электролита меднения

Была изучена коррозионная устойчивость таких покрытий. Будучи погруженным в дистиллированную воду покрытие остается супергидрофобным на протяжении уже более двух лет. В камере соляного тумана оно выдержало более суток. То же покрытие в качестве замены стеариновой кислоты было обработано в парах 1-додекантиола, что увеличило его коррозионную стойкость и позволило выдержать в камере соляного тумана более 105 часов.

К сожалению, несмотря на устойчивость таких покрытий по отношению к потоку воды, они не выдерживают тампонирующее фильтровальной бумагой, пусть и за счёт большой высоты дендритов не разрушаются сразу целиком.

Принципиально другой подход к получению супергидрофобных покрытий - использование осажённых электрохимическим способом композитов. В этом случае необходимая шероховатость достигается за счёт соосаждения твёрдых частиц с металлом. В отличие от случая с кораллоподобными дендритами, когда разветвлённая структура покоится на относительно тонком основании, микроструктуры на поверхности композитов более напоминают полусферы.

Иллюстрацией этих слов может служить покрытие, полученное из электролита состава 1 M CuSO_4 , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $30 \text{ ммоль/л ЦТАБ (ПАВ)}$ и 40 г/л SiC (размером $40\text{-}60 \text{ нм}$) — см. Рис. 2, осаждение вели при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течении 2,5 минут. Такое покрытие, после обработки стеариновой кислотой имеет угол смачивания 162 градуса и выдерживает как направленный поток воды, так и тампонирующее фильтровальной бумагой.



Рис. 2. СЭМ-изображение медного композиционного супергидрофобного покрытия с частицами SiC

К сожалению, обработкой 1-додекантиолом не удаётся создать на поверхности композита устойчивую гидрофобную плёнку, но даже со стеариновой кислотой данное покрытие выдерживает в камере соляного тумана без следов коррозионного поражения более трех суток. Спустя 84 часа наблюдаются следы точечной коррозии, но в целом покрытие сохраняет свои супергидрофобные свойства.

В заключение стоит отметить, что с точки зрения механической устойчивости супергидрофобные композиционные покрытия являются перспективными. Однако задачей для будущих исследований остаётся подбор гидрофобизатора, который бы хорошо адсорбировался как на меди, так и на частицах дисперсной фазы.

УДК 620.197.5
ББК 24.57

**ЧЕРНЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ
BLACK MOLYBDENS-CONTAINING SELECTIVE COATINGS
FOR SOLAR COLLECTORS**

Алешина В.Х., Трофимова Е.Н., Абрашов А.А., Григорян Н.С.
Aleshina V.Kh., Trofimova E.N., Abrashov A.A., Grigoryan N.S.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
(Россия, г. Москва)
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
(Russia, Moscow)

Аннотация: разработан процесс электрохимического нанесения защитных черных молибденсодержащих покрытий на оцинкованную поверхность.

Abstract: a process of electrochemical deposition of protective black molybdens-containing coatings on a galvanized surface has been developed.

Ключевые слова: черные молибденсодержащие покрытия, защита от коррозии, пассивация оцинкованной стали, конверсионные покрытия, солнечные коллекторы.

Keywords: black molybdens-containing coatings, corrosion protection, galvanized steel passivation, conversion coatings, solar collectors.

Наиболее часто антикоррозионная защита стали заключается в нанесении на его поверхность цинкового покрытия. Цинк обладает высокой защитной способностью, но низкой коррозионной стойкостью. Поэтому, многие исследования сосредоточены на разработке эффективного метода для ингибирования коррозии цинка. Например, в настоящее время широко применяются конверсионные хроматные, фосфатные и др. виды покрытий. Они являются весьма перспективными из-за их сравнительно низкой стоимости и простоты реализации [1, 2].

Черные пассивирующие конверсионные покрытия на цинковых поверхностях используются в ряде отраслей в качестве защитно-декоративных покрытий (мебельной фурнитуры, метизов, панелей и оснастки приборов и др.), а также в качестве светопоглощающих покрытий в гелиотехнике (в коллекторах, преобразующих световую энергию в тепловую, и в др. оптических приборах).

Использование растворов и покрытий, содержащих соединения Cr^{6+} , с 2000 года ограничено директивами: 2000/53/ЕС [3], RoHS II [4] и регламентами: REACH [5], ТР ЕАЭС 037/2016 [6] в ряде стран Европы, Азии и Америки, а также в Российской Федерации.

Экологически безопасной заменой хроматной пассивации цинка и его сплавов может быть пассивация в молибдатсодержащих растворах, поскольку анионы молибдата являются экологически приемлемыми ингибиторами. Более того, наличие в электролите ионов Mo(VI) способствует «самозалечиванию» покрытия.

Имеющиеся в литературе немногочисленные сведения об импортных технологиях нанесения молибденсодержащих конверсионных покрытий содержат ноу-хау, препятствующие их воспроизведению, отечественные публикации или патенты на эту тему в научно-технической литературе и в интернет-ресурсах отсутствуют.

Отечественные производители вынуждены использовать импортные композиции, недостатками которых являются высокая стоимость, обусловленная длинным логистическим плечом и необходимостью складских резервов, а также санкционные риски.

С учетом изложенного, разработка малотоксичного процесса черного пассивирования поверхности цинка и его сплавов, не уступающего импортным аналогам по защитным и оптическим характеристикам, в растворах на основе соединений молибдена, является актуальной научно-технической задачей.

В качестве образцов использовали пластины холоднокатаной стали марки 08пс. Цинкование стальных образцов проводилось в слабокислом электролите состава (г/л): $ZnCl_2$ – 60-120, NH_4Cl – 200-220, H_3BO_3 – 0-20, при плотности тока $i_k = 1,2-2,4$ А/дм², температуре 18-30°C, рН 4,5-6,0 единиц.

Настоящее исследование продолжает проводимые ранее на кафедре работы по осаждению черных покрытий на основе соединения молибдена, в результате которых был разработан раствор, содержащий (г/л): парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ – 19-25, ацетат натрия CH_3COONa – 10-18, сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ – 1-5, позволяющий получать черные покрытия на стали при рН 5,0 единиц, температуре раствора 60-65°C и продолжительности процесса 7-10 минут.

Полученные покрытия были насыщенного черного цвета, но имели ряд недостатков, в том числе низкие значения коэффициента поглощения солнечного излучения, износостойкости и недостаточной защитной способностью по сравнению с черными хроматными покрытиями.

Известно, что формирование пассивных пленок можно получать химическим, а также электрохимическим способами. И во втором случае, прочность сцепления с поверхностью лучше.

Поэтому целью данной работы было исследование процесса электрохимического осаждения черных молибденсодержащих защитно-декоративных покрытий на оцинкованной стали.

Следует отметить, что в данной работе деталь поляризовалась катодно. Анодом служила нержавеющая сталь. Для дальнейшего совершенствования за базовый был выбран раствор состава (г/л): парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ – 19, ацетат натрия CH_3COONa – 16, сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ – 4. Исследовано влияние различных параметров, а именно продолжительность процесса, температура и рН рабочего раствора, плотность тока на внешний вид получаемых покрытий. Цвет покрытий оценивался по 10-бальной шкале черного цвета.

Исследование влияния продолжительности процесса и плотности тока на внешний вид покрытий (рис. 1) показали, что при повышении плотности тока и продолжительности процесса насыщенность черного цвета возрастает, но при этом ухудшается адгезия нанесенных слоев к цинковой подложке – они мажутся (черная рамка на диаграмме). Однородные и сплошные покрытия насыщенного черного цвета осаждаются при плотности тока 0,7-0,8 А/дм² и продолжительности процесса 3-6 минут (белая рамка на диаграмме).



Рис. 1. Влияние продолжительности процесса и плотности тока на внешний вид покрытий (рН = 4,9, $t_{p-pa} = 55-60^\circ\text{C}$, $t_{сушки} = 50^\circ\text{C}$)

Проведенные эксперименты позволили установить оптимальные значения pH раствора в интервале от 4,0 до 4,3 единиц и рабочий диапазон температур раствора 50-65°C. Вне этого диапазона образуются покрытия неудовлетворительного качества.

Также установлено, за счет снижения pH раствора с 5 до 4 единиц возможно сократить продолжительность процесса с 3-6 мин до 2-5 минут. Стоит отметить, что в течение первых 30 секунд формируются покрытия радужного оттенка.

Для снижения стоимости раствора была опробована возможность уменьшения концентрации парамолибдата аммония с 19 до 9 г/л с учетом сохранения свойств покрытий. При концентрации меньше 15 г/л снижается насыщенность черных покрытий. Таким образом, наиболее подходящим диапазоном концентраций парамолибдата аммония с сохранением насыщенности черного цвета является 15-19 г/л.

Для сравнения 2-х методов нанесения черных молибденсодержащих покрытий были исследованы свойства покрытий, а именно стойкость к истиранию, защитная способность и оптические характеристики (табл. 1).

Таблица 3.6

Параметры осаждения покрытий химическим и электрохимическим способами

Параметры процесса	Химический способ	Электрохимический способ	Хроматные покрытия
pH	4,8-5,2	4,0-4,3	1,5
Продолжительность процесса, мин	7-10	2-5	1,5
Плотность тока, А/дм ²	–	0,7-0,8	–
[(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄], г/л	19-25	↓ до 15	–
Температура, °С	45-85	50-65	20-25
Характеристика покрытия			
Стойкость к истиранию, циклы	6100	10000	8500
Защитная способность, ч	24	46	55
Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s	0,803	0,895	0,930

Таким образом, разработан процесс электрохимического нанесения защитных черных молибденсодержащих покрытий на оцинкованную поверхность в растворе, содержащем (г/л): (NH₄)₆Mo₇O₂₄ – 15-19, CH₃COONa – 16, NiSO₄·6H₂O – 4, позволяющем при $i_k = 0,7-0,8$ А/дм², $t = 50-65^\circ\text{C}$, $\tau = 2-5$ минут и pH 4,0-4,3 получать компактные покрытия, соответствующие баллу 10 по десятибалльной шкале черного цвета.

Защитно-декоративные электрохимические черные молибденсодержащие покрытия на оцинкованных стальных деталях по защитной способности, износостойкости и оптическим характеристикам сопоставимы с черными хроматными покрытиями и превосходят разработанные ранее химические молибденсодержащие покрытия.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-027».

Список использованной литературы

1. Da Silva C., I.C.P. Margarit-Mattos, Mattos O.R. et al. The molybdate–zinc conversion process // Corrosion Science, 2009. Vol. 51. P. 151-158.
2. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Менделеева, 2013. 150 с.
3. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 «End-of-live-vehicles».
4. Директива 2011/65/ЕС (RoHS II) Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».

5. Регламент (ЕС) № 1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС от 18 декабря 2006 года касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам.

6. Технический регламент ТР ЕАЭС 037/2016 Евразийского экономического союза от 18 октября 2016 года «Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники».

References

1. Da Silva C., I.C.P. Margarit-Mattos, Mattos O.R. et al. The molybdate–zinc conversion process // Corrosion Science, 2009. Vol. 51. P. 151-158.

2. Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Kulyushina N.V., Vagramyan T.A. Protective metal and conversion coatings. Laboratory workshop: textbook. allowance. M.: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2013. 150 p.

3. Directive 2000/53/EC of the Parliament and of the Council of Europe of 18 September 2000 «End-of-life-vehicles».

4. Directive 2011/65/EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 «On the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment».

5. Regulation (EC) № 1907/2006 Of the European Parliament and of the Council of the European Union of 18 December 2006 concerning the Regulations for the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), an establishment of the European Chemicals Agency.

6. Technical Regulations ТР ЕАЭС 037/2016 of the Eurasian Economic Union of 18 October 2016 «On the restriction of the use of hazardous substances in electrical and radio electronics products».

УДК 546.137
ББК 24.23

**О ХАРАКТЕРЕ ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАССИВАЦИИ, ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОТЕНЦИАЛОВ ПЛОСКИХ ЗОН ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ABOUT RELATIONSHIP NATURE BETWEEN PASSIVATION POTENTIALS, ZERO-CHARGE POTENTIALS AND FLAT BAND POTENTIALS FOR TRANZITION METALS IN NONAQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES**

Попова А.А., Беданокон Р.А.
Popova A.A., Bedanokov R.A.

Майкопский государственный технологический университет (Россия, г. Майкоп)
Maykop State University of Technology, (Russia, Maykop)

Аннотация. Рассмотрены возможные причины взаимосвязи потенциалов нулевого заряда, потенциалов плоских зон и критических потенциалов пассивации переходных металлов в апротонных и протонодонорных перхлоратных и периодатных средах.

Abstract: Relationship between critical passivation potentials, zero-charge potentials and flat band potentials for d-metals in organic media is considered.

Ключевые слова: переходные металлы, органические среды, потенциал нулевого заряда, потенциал плоских зон, критический потенциал пассивации, анодная поляризация

Keywords: transition metals, organic solutions, zero charge potential, flat band potential, passivation potentials, anodic polarization

Процессы на полупроводниковых поверхностях определяют важнейшие технические характеристики приборов и схем-эмиттеров электронов, полевых транзисторов МДП и транзисторов Шоттки, функциональной электроники с переносом заряда, в том числе микро- и наноэлектроники.

На ранних стадиях формирования поверхностного слоя при анодной поляризации строение границы раздела полупроводник/раствор и ее свойства определяются потенциалом нулевого свободного заряда $E_{q=0}$ и критическим потенциалом пассивации $E_{кр}$ [1-3]. Исследование взаимосвязи электрохимических и физических свойств поверхности в рамках зонной теории и классической электродинамики позволяет целенаправленно влиять на характеристики поверхности, варьируя поляризующее напряжение и состав электролита при формировании анодных полупроводниковых слоев с заданными свойствами и толщиной в нейтральных органических средах.

В настоящей работе исследованы зависимости дифференциальной емкости от потенциала, позволяющие определить потенциалы нулевого заряда в исследуемой области анодных потенциалов [4-6], зависимости твердости по Ребиндеру и Венстрем от потенциала поляризации и полученные из кривых твердости Q, E - зависимости для Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ni, Co в перхлоратных и периодатных растворах серий апротонных растворителей и насыщенных спиртов.

Полиэкстремальный характер кривых твердости исследованных металлов свидетельствует о наличии потенциалов нулевого заряда в анодной области потенциалов. На кривых Q, E , полученных дифференцированием кривой твердости по потенциалу, обнаружена инверсия знака заряда поверхности в области $E_{кр}$, характеризующая отсутствие свободных зарядов у поверхности электрода [6].

Данные атомно-абсорбционной спектроскопии [7], фотоэлектрической поляризации и электрохимических измерений показывают, что формирование поверхности на переходных металлах включает формирование адсорбционно-электрохимического комплекса на поверхности металла и слоя, содержащего металл в низших степенях окисления, зачастую дробных, что, очевидно, связано с дефектностью структуры пленки. Образующиеся слои на

этом этапе обеднены металлом. Концентрация дефектов уменьшается от границы с металлом к границе с раствором. Дальнейшая модификация поверхности с поляризацией завершается формированием слоя оксида металла в высшей степени окисления.

Для случая, если природа растворителя L постоянна, а природа металла M_i изменяется [1-4]:

$${}_{M_1}E_{kp}^L = {}_{M_2}E_{kp}^L + const_{M_2M_1} + \Delta_{M_2M_1}^L, \quad (1)$$

где $const_{M_1M_2} \neq f(L)$, а $\delta_{M_1M_2}^L$ отражает специфическое взаимодействие M-L.

При наличии близких по абсолютному значению, но противоположных по знаку эффектов специфического взаимодействия растворителя с металлами M_1 и M_2 $\Delta_{M_1M_2}^L \rightarrow 0$.

Тогда

$${}_{M_2M_1}\Delta E_{kp} = {}_{M_2M_1}\Delta E_{q=0} = const_{M_2M_1} \pm \delta_{M_2M_1}^L \quad (2)$$

Показано, что если в создании электрического поля в двойном электрическом слое у поверхности анодно поляризуемого электрода принимают участие свободные и связанные заряды, то для разности потенциалов $\Delta E_{kp}^{M1-M2} = E_{kp2}^{M2} - E_{kp1}^{M1}$ выполняется соотношение:

$$\Delta E_{kp}^{M1-M2} = E_{kp2}^{M2} - E_{kp1}^{M1} = E_{02} - E_{01} + \left(\int \frac{\vec{P}_2 R_2}{R_2^3} dV_2 - \int \frac{\vec{P}_1 R_1}{R_1^3} dV_1 \right), \quad (3)$$

В условиях электростатического равновесия, обеспечиваемого полем адсорбционно-электрохимического комплекса $[MeOHR]^0$, окончательное формирование которого происходит в области критического потенциала [4-6], прекращается доступ свободных зарядов в плотную часть двойного электрического слоя. Тогда

$$\Delta E_{kp}^{M1-M2} = E_{kp2}^{M2} - E_{kp1}^{M1} = \left(\int \frac{\vec{P}_2 R_2}{R_2^3} dV_2 - \int \frac{\vec{P}_1 R_1}{R_1^3} dV_1 \right) \quad (4)$$

В то же время $\Delta E_{q=0}^{M1-M2}$ соответствует, по определению, такому перепаду напряжения, которое вызывают только связанные заряды [8,9]. Следовательно,

$$\Delta E_{q=0}^{M1-M2} = \left(\int \frac{\vec{P}_2 R_2}{R_2^3} dV_2 - \int \frac{\vec{P}_1 R_1}{R_1^3} dV_1 \right), \quad (5)$$

тождественному выражению (4). Это означает, что

$$\Delta E_{kp}^{M1-M2} = \Delta E_{q=0}^{M1-M2}, \quad (6)$$

Ионы металла в промежуточных степенях окисления формируют акцепторные уровни в полупроводнике. Примесный характер этих состояний, приводящих к изгибу энергетических зон, подтверждается экспоненциальным убыванием плотности состояний при удалении от поверхности [10,11].

Потенциал поляризации, отвечающий равновесному состоянию, в котором в обедненном свободными носителями слое Шоттки заряд акцепторных уровней полностью скомпенсирован зарядом свободных электронов и отсутствует изгиб зон, является потенциалом плоских зон E_{fb} .

Показано, что потенциал нулевого полного заряда эквивалентен потенциалу нулевого свободного заряда и для двух металлов в одном растворителе

$$\Delta\varphi_{\text{ПНПЗ}}^{M_1-M_2} = \Delta\varphi_{\text{ПНСЗ}}^{M_1-M_2} = \Delta\varphi_{fb}^{M_1-M_2} \quad (7)$$

А с учетом (6)

$$\Delta\varphi_{\text{кр}}^{M_1-M_2} = \Delta\varphi_{\text{ПНПЗ}}^{M_1-M_2} = \Delta\varphi_{\text{ПНСЗ}}^{M_1-M_2} = \Delta\varphi_{fb}^{M_1-M_2} \quad (8)$$

что и было подтверждено экспериментально на широком массиве исследованных электрохимических систем [1-4,8-11].

Список использованной литературы

1. Grigor'ev V.P., Popova A.A. Relationship between zero-charge potentials, passivation potentials and flat band potentials for transition metals of group IV-VI of Periodic table in neutral alcohol media // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. 2011. V. 47. № 7. P. 850-855.
2. Григорьев В.П., Попова А.А. О взаимосвязи потенциалов нулевого заряда, критических потенциалов пассивации и потенциалов плоских зон для переходных металлов IV-VI групп Периодической системы в нейтральных спиртовых средах//Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 6-11.
3. Popova A.A., Bedanokov R.A. On possible reasons for the relationship of zero-charge potentials and critical passivation potentials of IV-VI and VIII group transition metals of Periodic system in neutral organic media // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. 2019. V. 55. № 7. P. 1263-1269.
4. Попова А.А., Беданок Р.А. О возможных причинах взаимосвязи потенциалов нулевого заряда и критических потенциалов пассивации для переходных металлов IV-VI и VIII групп Периодической системы в нейтральных органических средах// Коррозия: материалы, защита. 2018. № 10. С. 1-8.
5. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Возникновение пиков дифференциальной емкости на поверхности переходных металлов при анодной поляризации// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1.С. 32-35.
6. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Расчет кривых дифференциальной емкости при адсорбции спиртов из нейтральных растворов на поверхности некоторых переходных металлов// Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 386-393.
7. Попова А.А. Исследование анодного поведения переходных металлов в спиртовых средах нестационарными электрохимическими методами с применением атомно-абсорбционной спектроскопии// Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т.9. № 3. С. 240-245.
8. Беданок Р.А., Попова А.А. Характерные условия взаимосвязи потенциалов нулевого заряда и критических потенциалов пассивации некоторых d-металлов в органических средах// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018). Материалы VIII Всерос. конф. с межд. участием, посв. 100-летию ВГУ. 2018. С. 77-79.
9. Беданок Р.А., Попова А.А. Характер взаимосвязи потенциалов нулевого заряда и критических потенциалов пассивации переходных металлов IV-VI групп Периодической системы в нейтральных органических средах при анодной поляризации// Наука: комплексные проблемы. 2019. № 1(13). С. 81-82.
10. Попова А.А., Беданок Р.А. О взаимосвязи потенциалов нулевого заряда, потенциалов плоских зон и критических потенциалов пассивации d-металлов в нейтральных органических средах// Коррозия: материалы, защита. 2020. № 11. С. 19-28.
11. Попова А.А., Беданок Р.А. О взаимосвязи критических потенциалов пассивации, потенциалов нулевого заряда и потенциалов плоских зон для d-металлов в органических средах// В сб.: Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии. Материалы межд. конф., посв. памяти проф., заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича. 2019. С. 332-333.

УДК 541.138
ББК 24.57

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**
**ELECTROCHEMICAL PARAMETERS OF NEW ELECTRODE MATERIALS FOR
SUPERCAPACITORS**

Чернявина В.В., Дышловая Я.А., Бережная А.Г.
V.V. Chernyavina, Ya. A. Dyshlovaya, A.G. Berezhnaya

Южный федеральный университет
(Россия, г. Ростов-на-Дону)
Southern Federal University
(Rostov-on-Don, Russian Federation)

Аннотация. Композит C/MnO₂ получали методом анодного электрохимического осаждения. Методами рентгенофазового анализа, циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда исследованы структурные и электрохимические свойства композита. Показано, что материал электрода C/MnO₂ имеет наилучшие электрохимические характеристики и может использоваться в суперконденсаторах.

Ключевые слова: суперконденсатор, активированный уголь, водный нейтральный электролит.

Annotation. The C/MnO₂ composite was synthesized by anodic electrodeposition. The structural and electrochemical properties of the composites were studied by X-ray diffraction analyses, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge. It is shown that the C/MnO₂ electrode material has the best electrochemical characteristics and can be used in supercapacitors.

Keywords: supercapacitor, activated carbon, water neutral electrolyte.

Оксид марганца рассматривают в качестве электродного материала для электрохимических конденсаторов благодаря его небольшой стоимости, высокой теоретической емкости (1370 Ф/г) и низкой токсичности [1,2]. Исследования [3,4] показали, что получение наноматериалов на основе оксида марганца с контролируемым размером частиц, морфологией, кристалличностью, большой удельной площадью поверхности и хорошей электропроводностью позволяет увеличить емкость, скоростную способность и стабильность при циклировании.

Проводимость материала электрода является очень важным фактором. Получение новых нанокомпозитов на основе MnO₂ с использованием проводящих полимеров или углерода в качестве подложек позволит улучшить проводимость электрода. В связи с этим, последние исследования направлены на нанесение различных наноструктур MnO₂ на высокопроводящие пористые подложки с использованием различных методов, таких как термическое, химическое и электрохимическое осаждение [5].

Целью данной работы являлось исследование электрохимических характеристик композитных электродов C/MnO₂, полученных методом электрохимического осаждения.

Композиты C/MnO₂ получали методом анодного электрохимического осаждения на угольные электроды. Для изготовления угольных электродов использовали активированный уголь марки NORIT DLC SUPRA 50. Электроды получали путем смешивания активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF), N-метилпирролидона в ультразвуковой ванне в течение 15 минут до образования суспензии. Полученную смесь равномерно наносили на предварительно зачищенную и обезжиренную этанолом никелевую фольгу. Электроды сушили при 60⁰С до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 5-6 мг/см².

В качестве электролита при анодном электроосаждении использовали раствор солей, содержащий 0,1М Na₂SO₄ и 0,01М MnSO₄. Электроосаждение оксида проводили в обычной трехэлектродной ячейке с угольным электродом (С), электродом сравнения Ag/AgCl и

стеклоуглеродным электродом в качестве противоиэлектрода при постоянном напряжении 1,2 В в течение 5 мин.

Дифрактограммы полученных соединений МНСF регистрировали в интервале углов $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ на дифрактометре «Дрон-7» (Россия, 2008) с использованием отфильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате «Р-30J» (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 1 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противоиэлектродом служил стеклоуглерод.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле (2):

$$C_{уд} = \frac{1}{m\nu(E_k - E_n)} \int_{E_n}^{E_k} I(E) dE, \quad (2)$$

где m – масса электрода, ν – скорость развертки потенциала, $I(E)$ – ток, E_n и E_k – пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле (3):

$$C_{уд} = \frac{I \Delta t}{\Delta E m}, \quad (3)$$

где I , ΔE , Δt – ток, интервал напряжений и время заряда или разряда соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 10 МГц до 500 КГц.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма для композитного материала С/MnO₂, полученного методом анодного электроосаждения, где наблюдаются наиболее выраженные пики интенсивности, которые соответствуют фазе α -MnO₂ [6], рис.1.

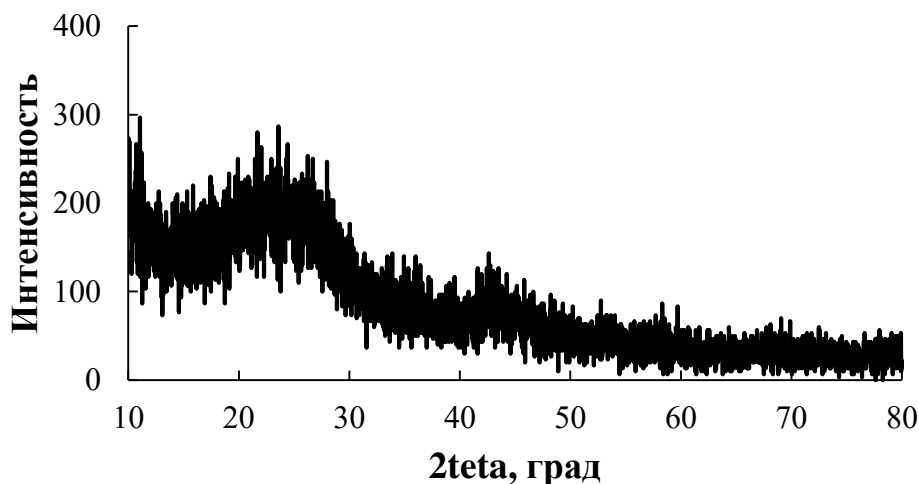
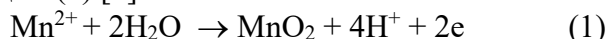


Рис. 1 Дифрактограмма композитного материала С/MnO₂, полученного при анодном электрохимическом осаждении

Таким образом, на поверхности угольного электрода образуется оксид марганца в результате протекания реакции (1) [7]:



Циклические вольтамперные кривые для С и С/MnO₂ электродов со скоростью развертки 5 мВ/с представлены на рисунке 2. В случае С/MnO₂ наблюдается расширение прямоугольной области циклической вольтамперограммы. Псевдоемкостной отклик, связанный с MnO₂, отвечает поверхностной окислительно-восстановительной реакции Mn(IV)/Mn(III), которая сопровождается адсорбцией/десорбцией катионов электролита или частичной интеркаляцией катионов в объем частиц MnO₂ [8]:

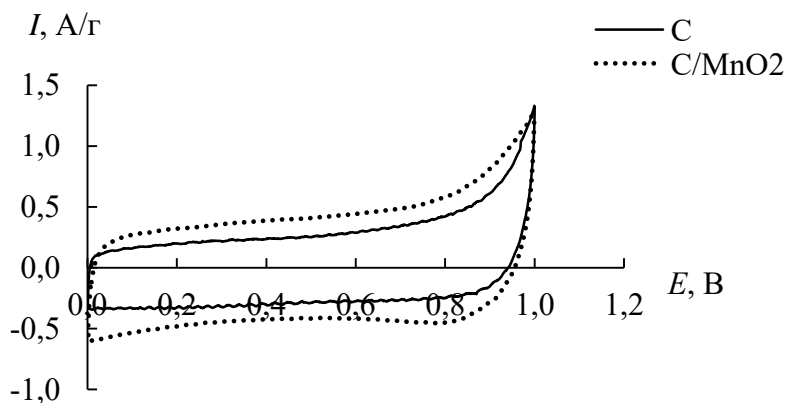
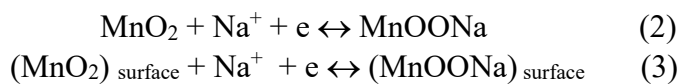


Рис. 2 Циклические вольтамперные кривые для угольного и композитного электрода C/MnO₂, снятые при $v = 5$ мВ/с

Модификация поверхности угольного электрода оксидом марганца приводит к увеличению удельной емкости при всех скоростях развертки потенциала, табл.1.

Таблица 1. Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) для угольного и композитного электрода C/MnO₂ при скорости развертки потенциала v , мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) при скорости развертки потенциала v , мВ/с				
	5	10	25	50	100
C	68	60	53	47	42
C/MnO ₂	95	80	67	59	48

Гальваностатические заряд-разрядные кривые, полученные на C и C/MnO₂ симметричны при высоких токах заряда-разряда, что указывает на идеальное емкостное поведение, рис.3.

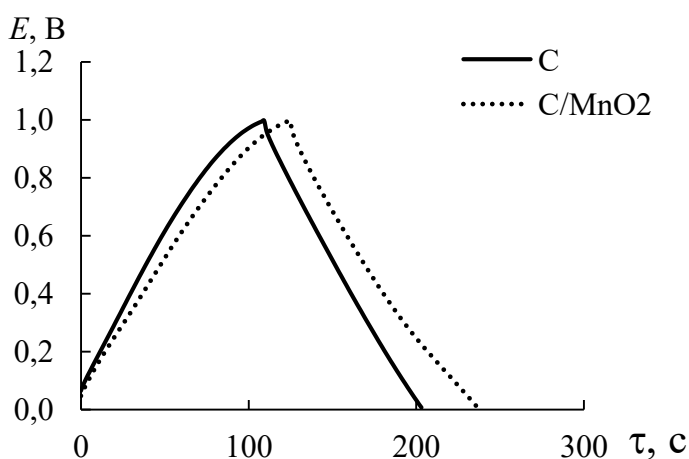


Рис. 3 Гальваностатические заряд-разрядные кривые для угольного и композитного электрода C/MnO₂, полученные при $I_{\text{уд}} = 0,8$ А/г в 1 М растворе Na₂SO₄

Удельная емкость, рассчитанная по результатам гальваностатического метода заряда-разряда для C/MnO₂ больше, чем для C электрода, что хорошо согласуется с результатами циклической вольтамперометрии, табл.2.

Таблица 2 Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) композитных электродов по результатам гальваностатических исследований

Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) композитных электродов при $I_{уд}$, А/г					
	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
C	99	84	72	67	63	59
C/MnO ₂	131	105	86	79	74	70

Таким образом, емкостные характеристики композитного электрода C/MnO₂, полученного методом анодного электрохимического осаждения выше, чем для угольного. Композиты C/MnO₂ можно рассматривать как перспективные материалы для электрохимических конденсаторов, которые требуют дальнейшего изучения.

Список использованной литературы

1. Yu G.H., Xie X., Pan L.J., Bao Z.N., Cui Y. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors // Nano Energy. 2013. V. 2. №2. P. 213 -234.
2. Lv P., Zhang P., Feng Y.Y., Li Y., Feng W. High-performance electrochemical capacitors using electrodeposited MnO₂ on carbon nanotube array grown on carbon fabric // Electrochimica Acta. 2012. V.78. P. 515 -523.
3. Zhang Y., Sun C., Lu P., Li K., Song S. Crystallization design of MnO₂ towards better supercapacitance // CrystEngComm. 2012.V. 14. №18. P. 5892-5897.
4. Нижегородова А.О., Кондратьев В. В. Синтез и электрохимические свойства композитных материалов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями диоксида марганца // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12. С.1292 -1298.
5. Yu G., Hu L., Liu N. [et al.] Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping // Nano Letters. 2011. V. 11. P. 4438-4442.
6. Li Z, Ding Y, Xiong YJ, Yang Q, Xie Y. One-step solution-based catalytic route to fabricate novel α -MnO₂ hierarchical structures on a large scale // Chem Commun. 2005. V.7. P. 918–920.
7. Kim I-T., Kouda N., Yoshimoto N., Morita M. Preparation and electrochemical analysis of electrodeposited MnO₂/C composite for advanced capacitor electrode // Journal of Power Sources. 2015. V. 298. P. 123-129.
8. Toupin M., Brousse T., B'elanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor // Chemistry of materials. 2004. V. 16. P. 3184 - 3190.

УДК: 66.087; 539.23

ББК: 35.79

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК WO₃ НА
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТI И ITO-ЭЛЕКТРОДОВ
WO₃ FILMS ON CONDUCTIVE TI AND ITO-ELECTRODE SURFACES BY
ELECTROCHEMICAL DEPOSITION**

¹Щегольков Алексей Викторович, ²Липкин Михаил Семенович

¹Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов),

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (Россия, г. Новочеркасск)

¹Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI, Novocherkassk)

Аннотация: в работе рассматривается закономерность механизма образования пленок WO₃ на поверхности титанового и ITO-электродов методом электрохимического осаждения из 3,5 ммоль/л пероксировольфрамовой кислоты в 30% изопропанол в течение $\tau=0...7000$ с и потенциала осаждения на катоде -1 В. Представлены хроноамперограммы электроосаждения пленок WO₃ на титановом и ITO-электродах.

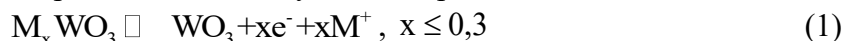
Abstract: the paper considers the regularity of the mechanism formation of WO₃ films on the surface of titanium and ITO electrodes from 3.5 mmol / L of peroxytungstic acid in 30% isopropanol for $\tau = 0 \dots 7000$ s and the deposition potential on the cathode -1 V by electrochemical deposition. Shows chronoamperograms of electrodeposition WO₃ films on titanium and ITO electrodes.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, пероксировольфрамвая кислота, катод.

Keywords: electrochemical deposition, peroxytungstic acid, cathode.

Введение

Получение тонких оксидных пленок [1] актуально для целого ряда задач материаловедения, нанотехнологий и электрохимической энергетики [2]. В этой связи очень перспективным находят триоксид вольфрама (WO₃), который обладает уникальными свойствами [1]. Обратимое включение ионов (Li, Na, K и др.) в структуру M_xWO₃ в результате электрохимической реакции, делают процесс управляемым, а разнообразие ионов адаптирует пленки WO₃ под различные технологические и технические задачи. В общем виде электрохимическую реакцию представляют следующим образом:

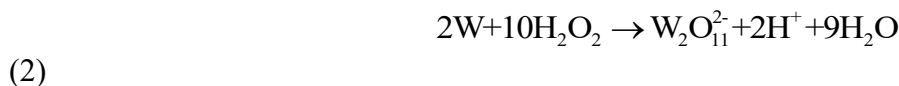


Существует большое количество методов получения пленок WO₃ в основе которых лежат различные физико-химические процессы. Известны следующие методы: магнетронное напыление, золь-гель метод, химическое осаждение из паровой фазы, электрохимическое осаждение, спрей-пиролиз и др. Из перечисленных методов – метод электрохимического осаждения, в последнее время привлекает наибольшее внимание исследователей [3-5], потому как является простым и экономически выгодным, обладающий хорошей воспроизводимостью электрохимических свойств.

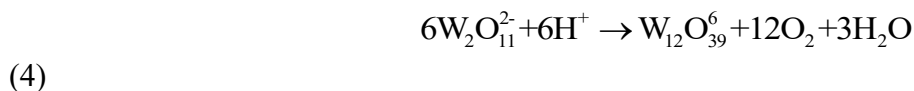
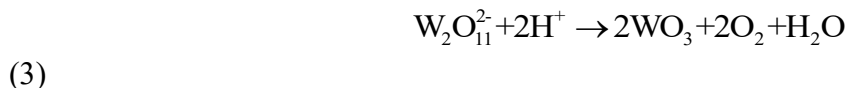
Экспериментальные результаты и обсуждение

В основе метода [6,7] лежит катодное восстановления пероксировольфрамовой кислоты (ПВК), которую получают путем смешивания (рис. 1) прекурсора W (наноразмерный

металлический порошок, 30-70 нм) с 30% пероксидом водорода (H₂O₂). Поэтому, образование пленок WO₃ из раствора ПВК формируется, начиная с диссоциации ПВК:



Реакция разложения с образованием твердой фазы WO₃ имеет вид:



Однако, добавление 30 % спирта (этанол, изопропанол и др. буферные растворители), в значительной степени повышают стабильность раствора ПВК. В результате электрохимическое (катодное) осаждение производилось, после получения 3,5 ммоль/л раствора ПВК в 30% изопропаноле.

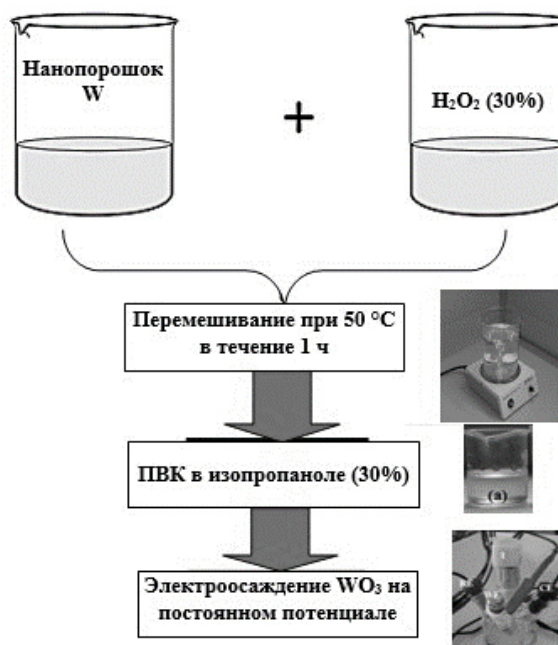
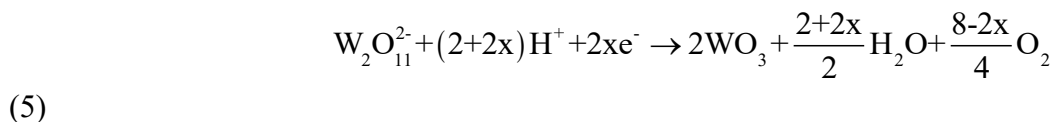


Рис. 1. Принципиальная схема катодного электроосаждения пленок WO₃.

Восстановление пероксовольфрамат-иона W₂O₁₁²⁻ происходит в сторону образования WO₃:



В правой стороне реакции x – это количество электронов, которыми обмениваются для осаждения некоторого количества WO₃. Низкое или высокое значение x связано с плотностью тока. Процесс катодного осаждения пленок WO₃, осуществлялся по трехэлектродной схеме с использованием потенциостата P20X8 в соответствии с уравнением (5).

Катодные кривые восстановления ПВК на ИТО-электроде (рис. 2) имеют особые точки только при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, что свидетельствует о восстановлении ПВК через стадию образования на электроде пленки (подобной хроматной пленке при восстановлении хромат-ионов). На катодной кривой при скорости развертки 2 мВ/с наблюдаются слабо выраженные предельные токи при потенциалах – 0,2 В и –0,6 В, кроме того при потенциале – 0,74 В, при этом наблюдается скачок тока и далее еще один слабо выраженный предельный ток.

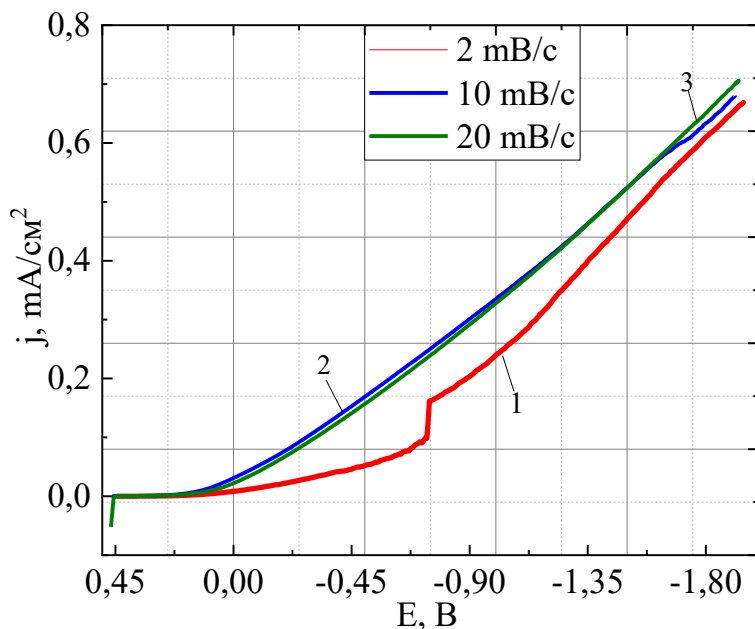
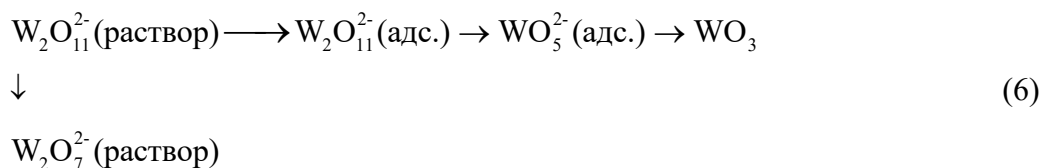


Рис.2. Катодные кривые восстановления ПВК на ИТО-электроде при скоростях развертки потенциала (мВ/с): 1-2 мВ/м, 2- 10 мВ/м, 3-20 мВ/м.

Это позволяет предположить, что восстановление пероксвольфрамат-анионов происходит поэтапно, через отдельные стадии, слабая выраженность предельных токов означает, что первоначально образовавшаяся пленка обладает повышенным омическим сопротивлением. При этом отдельные стадии этого процесса могут быть представлены в виде схемы:



Хроновольтамперограммы восстановления ПВК на титане и ИТО представлены на рис. 3. Катодный процесс проходит, через стадию образования частично восстановленной пленки, после чего в нее начинается интеркаляция ионов водорода, что приводит к скачкообразному увеличению электропроводности. Предположенная гипотеза, подтверждается также хроноамперограммой катодного процесса, полученная при потенциале –1,0 В (рис. 3а). В начальный период плотность тока возрастает (рис. 3б) вследствие образования вольфраматной пленки, что сопровождается увеличением площади поверхности электрода. После окончания формирования пленки начинается спад тока, который является закономерным и связан с эффектом электрохимического восстановления.

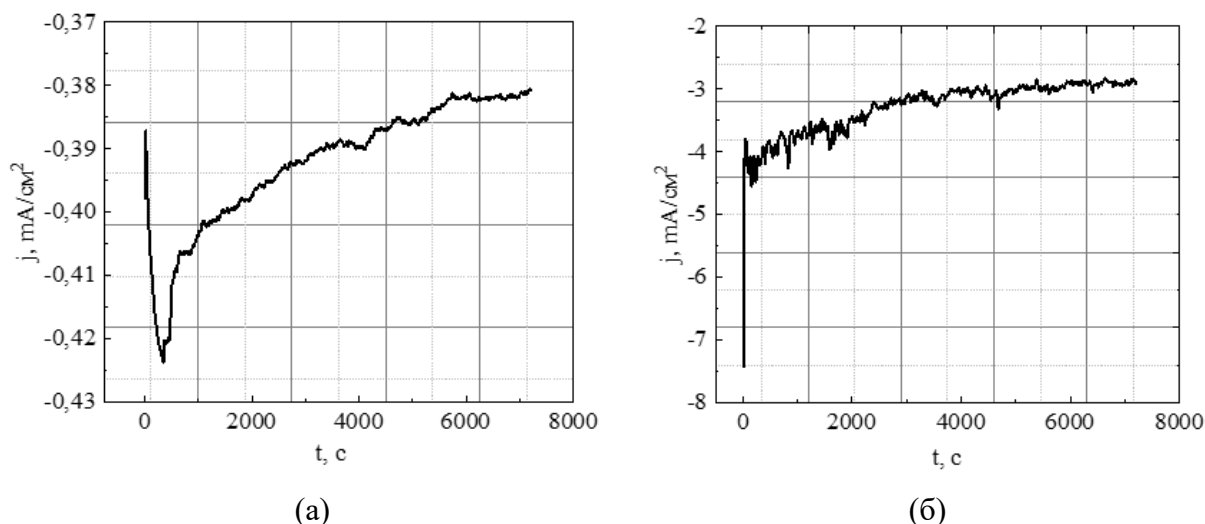


Рис.3. Хроноамперограмма катодного восстановления ПВК при потенциале -1 В: а) ITO-электрод; (а) Sn-электрод; (б) Ti-электрод.

При этом хроноамперограмма восстановления ПВК на титане (рис. 3б) не имеет участков роста тока, выход по току для осаждения на титан составляет 5%. Отсюда следует, что наибольший выход продукта соответствует высокой адсорбционной активности подложки по отношению к ПВК. Если такой активности не наблюдается, восстановление ПВК сопровождается образованием пленки с очень низким выходом.

Катодные вольтамперограммы (рис. 4) включают зависимость величины предельного тока от скорости развертки потенциала, характерную для необратимых электродных процессов.

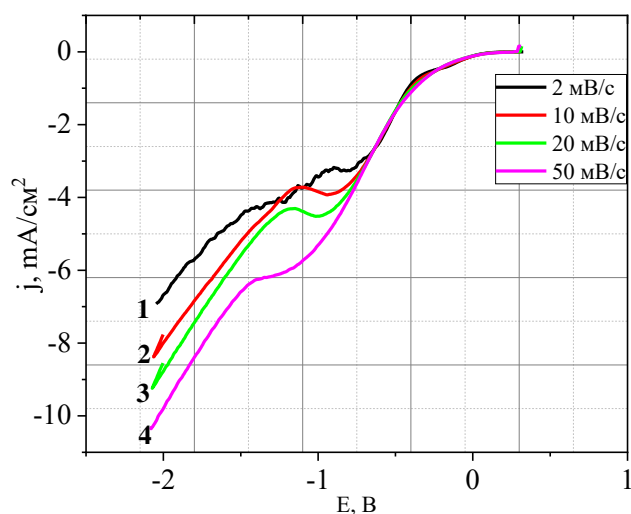


Рис. 4. Катодные вольтамперограммы восстановления ПВК на титановом электроде при скоростях развертки потенциала: 1 – 2 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 20 мВ/с; 4 – 50 мВ/с.

На формирование электрохромной пленки уходит 50% материалов – вследствие протекания побочных процессов выделения водорода и восстановления ПВК в другие вольфрамсодержащие анионы, остающиеся в растворе.

Заключение

Исследованы закономерности механизма образования пленок WO_3 на титановом и ITO-электродах, в результате установлено, что восстановление пероксвольфрамовых анионов протекает через стадию адсорбции на поверхности электрода, после чего образуется

пленка-прекурсор, из которой происходит восстановление пероксвольфрамат-ионов до оксидов вольфрама. При этом кинетика восстановления ПВК существенно зависит от природы подложки. Так, при восстановлении ПВК на ИТО-электроде на хроновольтамперограммах наблюдались предельные токи при потенциалах $-0,2$ В и $-0,6$ В, кроме того при потенциале $-0,74$ В — наблюдается скачок тока и далее еще один слабо выраженный предельный ток при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Это же положение подтверждается для процесса электроосаждения на титан.

Полученные в работе пленки WO_3 на поверхности ТИ и ИТО-электродов позволяет расширить их область применения в качестве катодных пленок в технологиях получения химических источников тока, суперконденсаторов и электрохромного остекления.

Список использованной литературы

1. Granqvist C.G. Handbook of inorganic materials. Amsterdam, Elsevier Science. 1995. 650 p.
2. Килимник А.Б., Дягтерева Е.Э. Электрохимические процессы на переменном токе// Вестник ТГТУ, 2006. Том 12. №1А. С.92-106.
3. Mineo G., Ruffino F., Mirabella S., Bruno E. Investigation of WO_3 Electrodeposition Leading to Nanostructured Thin Films// MDPI. Nanomaterials, 2020, 10, 1493. doi:10.3390/nano10081493.
4. Deepa M., Kar M., Agnihotry S.A. Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance// Thin Solid Films, 2004, 468, pp. 32–42.
5. Vijayakumar E., Yun Y.H., Quy V.H.V., Lee Y.H., Kang S.H., Ahn K.S., Lee S.W. Development of tungsten trioxide using pulse and continuous electrodeposition and its properties in electrochromic devices// J. Electrochem. Soc, 2019, 166, D86.
6. Щегольков А.В., Щегольков А.В. Электрохромные наноструктурные пленки WO_3 приготовленные электрохимическим осаждением: получение и свойства// Перспективные материалы, 2020. №1. С. 54 – 63.
7. Щегольков А.В., Князева Л.Г., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. Исследование электрохромных пленок $WO_3(GO)$, полученных электрохимическим осаждением: оптические и электромагнитные свойства //Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева), 2020. – т. LXIV, №3. – С. 55-62.

References

1. Granqvist C.G. Handbook of inorganic materials. Amsterdam, Elsevier Science. 1995. 650 p.
2. Kilimnik A.B, Degtyareva E.E. Electro-Chemical Processes in Alternate Current// Bulletin of TSTU, 2006. Vol. 12. №1А. P.92-106.
3. Mineo G., Ruffino F., Mirabella S., Bruno E. Investigation of WO_3 Electrodeposition Leading to Nanostructured Thin Films// MDPI. Nanomaterials, 2020, 10, 1493. doi:10.3390/nano10081493.
4. Deepa M., Kar M., Agnihotry S.A. Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance// Thin Solid Films, 2004, 468, pp. 32–42.
5. Vijayakumar E., Yun Y.H., Quy V.H.V., Lee Y.H., Kang S.H., Ahn K.S., Lee S.W. Development of tungsten trioxide using pulse and continuous electrodeposition and its properties in electrochromic devices// J. Electrochem. Soc, 2019, 166, D86.
6. Shchegolkov A. V., Shchegolkov A. V. Electrochromic nanostructure WO_3 films prepared by electrochemical deposition: receipt and properties// Perspektivnye materialy, 2020. №1. P. 54 – 63.
7. Shchegolkov A.V., Knyazeva L.G., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D. The study of electrochromic films $WO_3(GO)$ obtained by electrochemical deposition: optical and electromagnetic properties // Russian chemical journal (Mendeleev J. of the Russian chemical society), 2020. – Vol. LXIV, №3. – P. 55-62.

УДК 541.138.2
ББК 24.57

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОЙ ПАССИВАЦИИ СИЛИЦИДОВ
КОБАЛЬТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ
A STUDY OF THE KINETICS OF ANODIC PASSIVATION OF COBALT SILICIDES
IN ACIDIC MEDIA**

Шеин А.Б., Кичигин В.И.
Shein A.B., Kichigin V.I.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет (Россия,
г. Пермь)
Perm State University (Russia, Perm)*

Аннотация: Изучена кинетика потенциостатического роста анодных оксидных пленок на Co_2Si - и CoSi_2 -электродах в 0,05 и 0,5 М H_2SO_4 при потенциалах от 0,2 до 1,0 В (с.в.э.). Установлено, что вид хроноамперограмм зависит от предобработки поверхности электродов. Показано, что анодные оксидные пленки на силицидах кобальта в растворах серной кислоты растут по механизму миграции ионов в сильных полях.

Abstract: The kinetics of the potentiostatic growth of anodic oxide films has been studied on Co_2Si and CoSi_2 electrodes in 0.05 and 0.5 M H_2SO_4 at potentials of 0.2 to 1.0 V (SHE). It was found that the shape of chronoamperograms depends on the pre-treatment of electrode surface. It was shown that the anodic oxide films on cobalt silicides in sulfuric acid solutions grow by the high field ion migration mechanism.

Ключевые слова: силицид кобальта, анодная оксидная пленка, кинетика пассивации

Keywords: cobalt silicide, anodic oxide film, passivation kinetics

Введение

Одним из важнейших направлений в исследовании коррозионно-электрохимического поведения металлов и сплавов является анодная пассивность. Образование пассивирующих оксидных пленок обуславливает высокую коррозионную стойкость многих материалов в средах, в которых оксидные слои трудно растворимы. Высокую коррозионную стойкость силицидов переходных металлов также связывают с образованием плотных пассивных пленок [1–6]. При увеличении содержания кремния в силициде состав оксидной пленки приближается к SiO_2 [2, 3, 5–7]. Согласно [2], на сплавах Fe-Si (при ≥ 21.3 ат.% Si) в растворе с pH 5 образуется плотный слой чистого SiO_2 при низких потенциалах электрода и двухслойная структура (слой SiO_2 , покрытый слоем Fe_2O_3) – при высоких потенциалах.

Кинетика анодной пассивации рассматривалась в рамках различных моделей: модели сильных электрических полей, модели точечных дефектов [8], обобщенной модели роста [9], модели баланса массы и заряда [10]. Краткий обзор этих моделей содержится в [9, 11].

Закономерности роста анодных оксидных пленок (АОП) на сплавах сложнее, чем на чистых металлах [12]. Это относится и к сплавам металл-кремний. В то же время кинетика роста АОП на силицидах переходных металлов не изучена. Цель данной работы – изучить кинетику формирования анодных оксидов на силицидах кобальта Co_2Si и CoSi_2 в растворах серной кислоты в потенциостатических условиях при различной предобработке поверхности электродов.

Экспериментальная часть

В работе использовались силициды кобальта Co_2Si и CoSi_2 , полученные методом Чохральского. При изучении роста АОП перед наложением ступени потенциала целесообразно иметь неокисленную поверхность электрода. Часто используемое для этих целей катодное восстановление оксидной пленки (например, [8]) в случае силицидов кобальта малоэффективно, т.к. оксидные пленки на Co_2Si восстанавливаются с трудом, а на CoSi_2 катодное восстановление оксидов почти не протекает [13]. Поэтому использовали другие способы создания активной поверхности в начале эксперимента. При выборе этих

способов учитывали возможные химические процессы, протекающие с участием оксидов кобальта и кремния. Различия в состоянии поверхности Co_2Si и CoSi_2 при использовании различных способов предобработки проявляются на стадии нуклеации оксидной фазы при наложении анодного потенциала и затем сказываются на росте АОП и, соответственно, на анодном токе как функции времени. Использовали следующие способы подготовки поверхности электродов:

- 1) Полировка на абразивных бумагах (финишная обработка – на P4000), очистка этиловым спиртом, промывка в рабочем растворе. Механическая зачистка поверхности предшествовала и другим способам подготовки.
- 2) Выдержка при потенциале разомкнутой цепи E_{oc} в 0,5 М H_2SO_4 в течение 30 мин.
- 3) Катодная активация (1 мА/см², 20 мин).
- 4) Выдержка 5 мин в 2% HF, промывка в деионизованной воде и в рабочем растворе.
- 5) Выдержка в 2 М КОН в течение 40–45 мин, промывка (нейтрализация) в рабочем растворе, перенос в электрохимическую ячейку с последующей выдержкой электрода при E_{oc} или без нее.

Измерения проведены при комнатной температуре (22–25°C) в недеаэрированных растворах 0,5 М H_2SO_4 и 0,05 М H_2SO_4 , приготовленных из реактива марки «х.ч.» и деионизованной воды (MilliQ). Ход измерений: а) изменение потенциала от E_{oc} электрода, подготовленного по одному из описанных способов, до заданного значения потенциала E_f (в интервале 0,2–1,0 В (с.в.э.)) и регистрация i, t -кривой в течение 50 мин. Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 (Solartron Analytical). Скорость сбора данных – 5 точек в секунду.

Результаты и обсуждение

Некоторые результаты приведены на рис. 1–3. В отдельных случаях $\lg i, \lg t$ -зависимости имеют простой вид одного прямолинейного участка с выходом плотности тока на стационарное значение при больших t (рис. 1). Однако в большинстве случаев хроноамперограммы имеют более сложный вид – несколько линейных участков, наличие точек перегиба и др. В таблице даны значения наклонов $d \lg i / d \lg t$ для изученных систем.

Характерной особенностью обоих силицидов является наличие перегиба на $\lg i, \lg t$ -кривой при $t = 30$ – 100 с при предобработке поверхности в 2% HF. Область перегиба становится более выраженной при повышении E_f . При переходе от Co_2Si к CoSi_2 время t_p заметно уменьшается, а i_p изменяется слабо (t_p, i_p – координаты точки перегиба). При уменьшении концентрации серной кислоты при одном и том же E_f величина t_p уменьшается, i_p увеличивается. Наличие двух линейных участков, разделенных областью перегиба, по-видимому, можно объяснить образованием двухслойной пленки такого же типа, как на силициде железа при достаточно высоких потенциалах электрода [2]: сначала растет тонкий слой SiO_2 , а затем слой оксида кобальта. Следует отметить, что чистый кобальт в растворе серной кислоты не склонен к оксидной пассивации [1, 3]. Однако в составе силицида образование кислородсодержащих пассивирующих частиц на поверхностных атомах кобальта становится возможным благодаря акцепторным свойствам неметалла [1]. При $E_f = 0,2$ В область перегиба на хроноамперограмме почти незаметна (рис. 2). Данный потенциал близок к равновесному потенциалу реакции $\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ (стандартный потенциал 0,166 В [14]), т.е. скорость образования CoO еще очень мала, на поверхности силицида преимущественно растет слой оксида кремния.

Для различения механизмов, определяющих кинетику пассивации силицидов, были использованы диагностические критерии, предложенные в работе [8]. В случае, когда плотности тока $i(t)$ значительно превышают стационарную плотность тока, строится

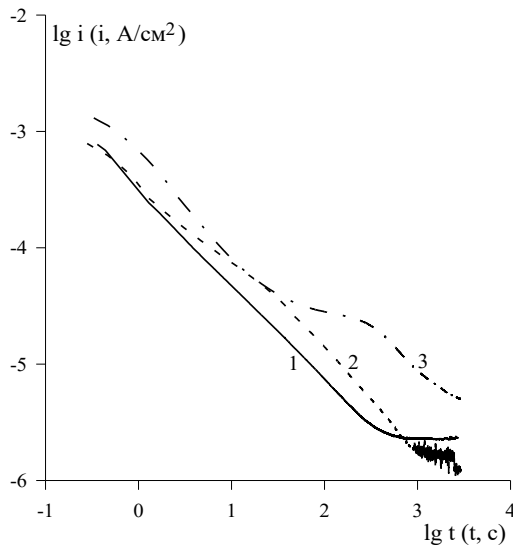


Рис. 1. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $E_f = 1,0 \text{ В}$. Предобработка поверхности: 1 – P4000; 2 – выдержка в 2 M KOH ; 3 – выдержка в $2\% \text{ HF}$

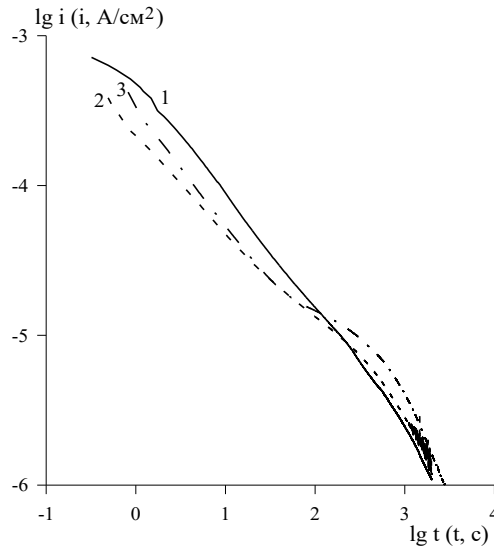


Рис. 2. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Предобработка поверхности в $2\% \text{ HF}$. Потенциал E_f , В: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

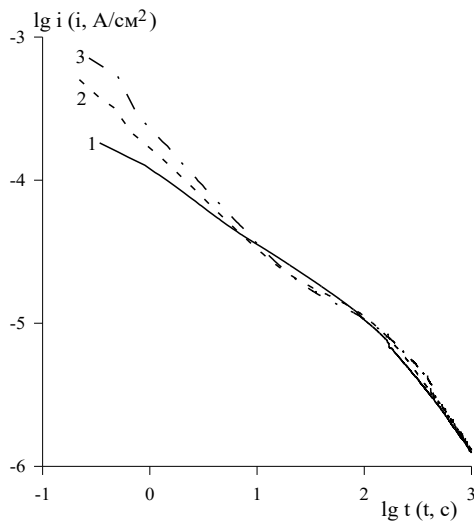


Рис. 3. Хроноамперограммы CoSi_2 -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Предобработка поверхности в $2\% \text{ HF}$. Потенциал E_f , В: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

зависимость $F(i) = (-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$; здесь $i' = di/dt$ – производная от плотности тока по времени. Если величина $(-i')^{1/2}/i$ постоянна, данные согласуются с моделью точечных дефектов; если $(-i')^{1/2}/i$ линейно увеличивается с $\ln i$, применима модель роста пленки в сильном электрическом поле. Пример зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ показан на рис. 4. Производную в k -й точке массива данных вычисляли по формуле: $-i'_k = (i_{k-1} - i_{k+1})/(t_{k+1} - t_{k-1})$. Как видно, удовлетворительно выполняется прямолинейная зависимость, т.е. можно предположить, что на изученных силицидах в растворах H_2SO_4 анодная оксидная пленка растет по механизму

Таблица. Значения наклонов $d\lg i/d\lg t$

Предобработка поверхности электрода	Концентрация H_2SO_4 , моль/л	E_f , В	$d\lg i/d\lg t$	Интервал времени
Co₂Si				
Полировка, Р4000	0.05	0.5	-0.86	
Полировка, Р4000	0.05	1.0	-0.80	
Обработка в 2% HF	0.05	1.0	-0.94 -0.86	1–10 с 500–1000 с
Обработка в 2 М КОН	0.05	1.0	-0.76 -0.57 -0.91	< 3 с 3–15 с 30–1000 с
Обработка в 2% HF	0.5	0.2	-0.76 -0.85	1–100 с 200–1000 с
Полировка, Р4000	0.5	0.5	-0.61 -0.92	1–10 с 50–2000 с
Обработка в 2% HF	0.5	0.5	-0.65 -1.21	1–30 с 500–3000 с
Обработка в 2 М КОН	0.5	0.5	-0.66	1–10 с
Полировка, Р4000	0.5	1.0	-0.70	< 10 с
Выдержка при E_{oc} , 30 мин	0.5	1.0	-1.0 -0.84	5–30 с 100–3000 с
Катодная поляризация	0.5	1.0	-0.71 -0.94	< 10 с 30–1000 с
Обработка в 2% HF	0.5	1.0	-0.78 -1.42	0.3–20 с > 1250 с
Обработка в 2 М КОН	0.5	1.0	-0.64 -0.84	< 2 с 30–1000 с
Обработка в 2 М КОН, выдержка при E_{oc}	0.5	1.0	-0.77 -0.89	< 2 с 10–1000 с
CoSi₂				
Полировка, Р4000	0.5	1.0	-0.83 -0.87	< 1 с 2–20 с
Обработка в 2% HF	0.5	1.0	-0.83 -1.42	< 10 с 200–450 с
Обработка в 2 М КОН	0.5	1.0	-0.67 -0.78 -0.84	< 10 с 10–100 с 100–1000 с
Обработка в 2 М КОН	0.5	0.5	-0.64 -0.86	1–10 с 100–1000 с
Обработка в 2% HF	0.5	0.5	-0.72 -0.98	< 10 с 200–500 с
Обработка в 2% HF	0.5	0.2	-0.55 -0.50 -1.0	1–5 с 10–50 с 200–1000 с
Обработка в 2% HF	0.05	1.0	-0.88 -0.71 -1.12	1–5 с 60–200 с 300–1000 с

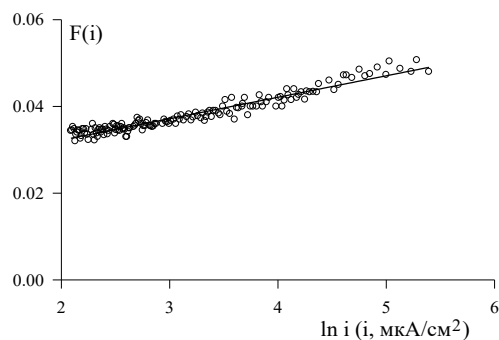


Рис. 4. Зависимость $F(i)$ от $\ln i$ для $\text{Co}_2\text{Si}/0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $E_f = 1,0 \text{ В}$. Предобработка электрода – полировка на P4000.

миграции ионов в сильном электрическом поле. Наклон прямой на рис. 4 равен $4,95 \cdot 10^{-3} (\text{мкКл}/\text{см}^2)^{-1.2}$. Теоретическое выражение наклона имеет вид [8]: $(1/\chi F)(RT\Omega/aV)^{1/2}$, где χ – число электронов, переносимых в реакции на границе металл/оксид, Ω – молярный объем оксида (на катион металла), a – половина расстояния перескока иона, V – падение потенциала на пленке. При вероятных значениях $\chi = 2$, $\Omega = 20 \text{ см}^3/\text{моль}$, $a = 0,5 \text{ нм}$, $V = 1 \text{ В}$ получим наклон $5,15 \cdot 10^{-3} (\text{мкКл}/\text{см}^2)^{-1.2}$, близкий к экспериментальному значению. Для дисилицида кобальта CoSi_2 в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $E_f = 1,0 \text{ В}$ наклон зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ заметно выше ($9,55 \cdot 10^{-3} (\text{мкКл}/\text{см}^2)^{-1.2}$), что можно объяснить близостью состава оксида на CoSi_2 к SiO_2 , для которого молярный объем больше, чем для оксидов кобальта.

Список использованной литературы

1. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
2. Schmidt C., Strehblow H.-H. The passivity of Fe/Si alloys in aqueous electrolytes at pH 5 and 9 studied by X-ray photoelectron spectroscopy and ion scattering spectroscopy // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 3. P. 834–840.
3. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. Passivity of metals // Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / P. Marcus (Ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. P. 235–326.
4. Wolff U., Schneider F., Mummert K., Schultz L. Stability and electrochemical properties of passive layers on Fe-Si alloys // Corrosion. 2000. V. 56. № 12. P. 1195–1201.
5. Chirkin A.D., Lavrenko V.O., Talash V.M. High-temperature and electrochemical oxidation of transition metal silicides // Powder Metall. Met. Ceram. 2009. V. 48. № 5–6. P. 330–345.
6. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B.X. Corrosion and microstructure of the metal silicide $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$ // Corros. Sci. 2013. V. 70. P. 152–160.
7. Baklanov M.R., Badmaeva, Donaton R.A., Sveshnikova L.L., Storm W., Maex K. Kinetics and mechanism of the etching of CoSi_2 in HF-based solutions // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 10. P. 3245–3251.
8. Zhang L., Macdonald D.D., Sikora E., Sikora J. On the kinetics of growth of anodic oxide films // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 3. P. 898–905.
9. Seyeux A., Maurice V., Marcus P. Oxide film growth kinetics on metals and alloys. I. Physical model // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. № 6. P. C189–C196.
10. Momeni M., Behazin M., Wren J.C. Mass and charge balance (MCB) model simulations of current, oxide growth and dissolution during corrosion of Co-Cr alloy Stellite-6 // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 3. P. C94–C105.
11. Lutton K., Scully J.R. Kinetics of oxide growth of passive films on transition metals // Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry. 2018. P. 284-290.
12. Грушевская С.Н., Введенский А.В., Зайцева В.О. Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 48–57.
13. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Влияние анодирования на кинетику выделения водорода на силицидах кобальта в растворе серной кислоты // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 3. С.359–367.
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

УДК 541.138
ББК 24.57

РОЛЬ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Cu-Pd СПЛАВОВ В ВОДОДОПРОНИЦАЕМОСТИ THE ROLE OF SURFACE MODIFICATION OF THIN-FILM Cu-Pd ALLOYS IN HYDROGEN PERMEABILITY

Сидякина Л.Е., Морозова Н.Б., Федосеева А.И., Введенский А.В.
Sidyakina L.E., Morozova N.B., Fedoseeva A.I., Vvedenskii A.V.

Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж)
Voronezh State University (Russia, Voronezh)

Аннотация: Электрохимическими методами исследовано влияние физических методов очистки поверхности на параметры водородопроницаемости фольги Cu52Pd, полученной методом холодной прокатки.

Abstract. The influence of physical methods of surface cleaning on the parameters of hydrogen permeability of Cu52Pd foil obtained by cold rolling is studied by electrochemical methods.

Ключевые слова: Cu-Pd сплавы, водородопроницаемость, металлическая фольга, холодная прокатка
Keywords: Cu-Pd alloys, hydrogen permeability, metal foil, cold rolling

Мембраны из палладиевых сплавов являются предметом научного исследования как хорошие селективные мембраны для получения высокочистого водорода. Легирование Pd относительно недорогими металлами, такими как Cu, может не только значительно снизить стоимость материала, но и улучшить его водородопроницаемость, долговечность и устойчивость к отравлению сероводородом. Процесс проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы в начальный момент времени осложнен фазограничным переходом со стороны жидкой и газовой фазы. В связи с этим предъявляются дополнительные требования к чистоте поверхности металлов и сплавов. Особенно это важно при использовании металлических мембран, полученных методом холодной прокатки. Использование органических масел при прокатке сильно загрязняет поверхность металлической фазы и препятствует проникновению атомарного водорода вглубь. В случае изготовления тонких мембран, порядка нескольких мкм, механическая очистка поверхности не приемлема, а использование сплавных электродов исключает возможность применения химического травления. Кроме того, масла могут образовывать полимерные пленки на поверхности. Наиболее чувствительным методом к состоянию поверхности является электрохимический метод, с помощью которого можно оценить степень чистоты поверхности. Цель данной работы - выявление влияния предварительной модификации поверхности с применением ультразвука и импульсов фотонов на параметры водородопроницаемости металлических мембран Cu57Pd электрохимическими методами.

Исследования проведены на металлических сплавных электродах Cu-Pd с содержанием палладия $X_{Pd} = 52$ ат.% и меди $X_{Cu} = 48$ ат.%, полученные методом холодной прокатки. Все исследуемые образцы подвергались промывке в ацетоне, предварительной обработке поверхности в ультразвуковой (УЗ) ванне в течение 30 мин. Существенное отличие свойствам образцов придает импульсный фотонный отжиг (ИФО), воздействие которого было различным (табл. 1).

Таблица 1. Исследуемые объекты и режим ИФО

Образец	1	2	3	4
Толщина, мкм	16	10	10	10
t (ИФО), с $I = 50A$	-	1,0 (одна сторона)	0,7 (две стороны)	0,7 (одна сторона)

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата ИРС-Сотраст методами циклической вольтамперометрии ($\nu = 5 \text{ мВ/с}$) и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе $0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ (ос.ч.). Перед получением хроноамперограмм на всех образцах проводили предварительное 4-х кратное циклирование в широкой области потенциалов с промежуточной поляризацией между циклами при $0,3 \text{ В}$. Для нахождения параметров процессов внедрения и ионизации атомарного водорода получали двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы при времени наводороживания образцов $t_c = 10 \text{ с}$. Все потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода, а токи отнесены к единице видимой поверхности.

Эффект загрязнения поверхности проявляется на первом цикле вольтамперограммы в виде подавления пика ионизации атомарного водорода и появлению пика электроокисления (ЭО) при потенциале около $1,1 \text{ В}$ (рис. 1). Четырехкратное циклирование потенциала приводит к выявлению пика ионизации Н при $E \sim 0,3 \text{ В}$ и снижению пика ЭО на всех образцах.

Для нахождения параметров процессов внедрения и ионизации атомарного водорода получали двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы при $E_c = 0,08 \text{ В}$ и времени наводороживания образцов $t_c = 10 \text{ с}$ (рис. 2.).

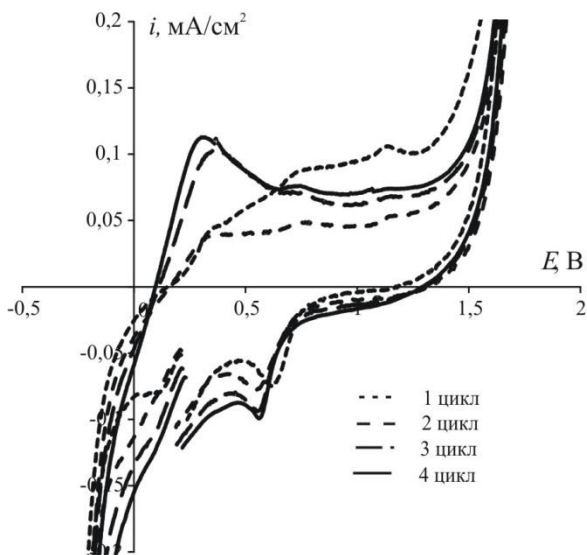


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые с четырехкратным сканированием потенциала, полученные на образце 3 в растворе $0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ со скоростью сканирования 5 мВ/с .

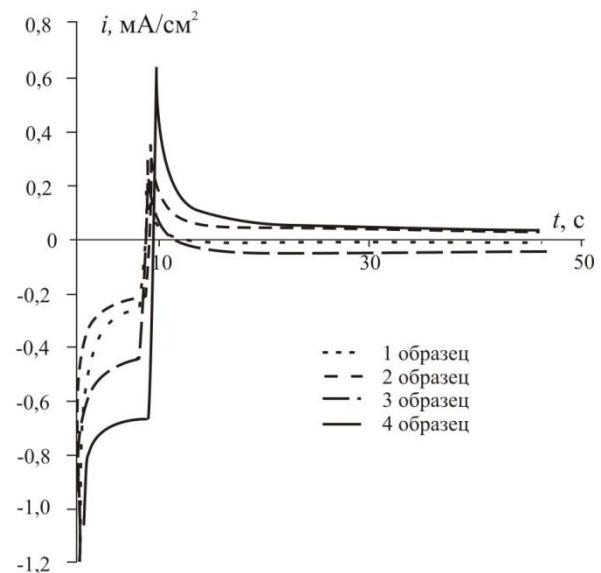


Рис.2. Совмещенные хроноамперограммы четырех исследуемых образцов, полученные после четырехкратного циклирования при $t_c = 10 \text{ с}$.

Расчет параметров водородопроницаемости проводили путем обработки хроноамперограмм с применением математического моделирования. Для образца толщиной 16 мкм (образец 1) использовалась модель конечной толщины [1], а для более тонких образцов 2–4 расчет велся по модели полубесконечной толщины [2]. Расчет параметров проводили с учетом реализации разного контроля процесса внедрения и ионизации атомарного водорода. При начальных временах катодного спада тока от 0 до 4 с осуществляется фазограничный контроль, а при $t = 4-10 \text{ с}$ – диффузионный. Обработку анодных спадов тока проводили в условиях реализации смешанного контроля из-за сложности построения математической модели.

Полученные диффузионные параметры - коэффициент диффузии атомарного водорода в сплаве D ; изменение концентрации Н в сплаве Δc_H , а также комплексный параметр – коэффициент водородопроницаемости $K_D = D^{1/2} \cdot \Delta c_H$. Процесс фазограничного перехода

характеризуется эффективной константой скорости процесса инъекции атомарного водорода \bar{k} . Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения параметров водородопроницаемости, полученные по катодным хроноамперограммам

Образец	Диффузионный контроль		Фазограничный контроль		$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² ·с ^{1/2}
	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³	
1	—	—	$3,16 \pm 0,05$	—	$6,24 \pm 0,05$
2	$3,24 \pm 1,96$	$5,26 \pm 1,95$	$4,66 \pm 1,51$	$1,93 \pm 0,94$	$8,90 \pm 0,54$
3	$4,33 \pm 0,69$	$4,06 \pm 0,05$	$5,12 \pm 0,78$	$1,48 \pm 0,48$	$6,68 \pm 0,63$
4	$3,83 \pm 0,11$	$2,48 \pm 0,53$	$6,74 \pm 1,41$	$1,02 \pm 0,25$	$4,86 \pm 1,02$

Из сравнения результатов, полученных по катодным и анодным спадам тока, следует, что значения коэффициента диффузии D , найденные по анодным спадам, почти вдвое меньше, чем по катодным (рис. 3). Это может быть связано с тем, что часть атомарного водорода захватывается в ловушечных дефектах сплава [3], а потому за время эксперимента (500 с) не удается полностью извлечь весь внедренный водород.

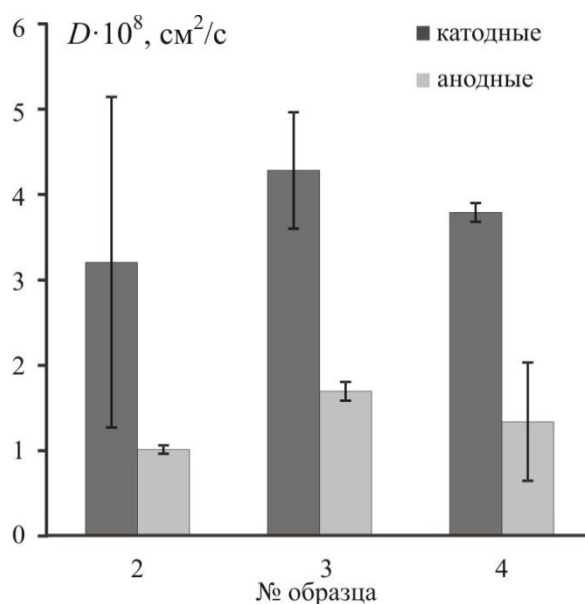


Рис. 3. Гистограммы коэффициентов диффузии, рассчитанных по катодным и анодным спадам тока для образцов 2-4.

Установлено, что коэффициент диффузии атомарного водорода практически не чувствителен к воздействию как УЗ, так и ИФО. В то же время концентрация Н в сплаве уменьшается при переходе от 1 образца к 4. Аналогичным образом изменяется и коэффициент водородопроницаемости. Наибольшее влияние предварительной обработки поверхности сказывается на величине \bar{k} , которая характеризует скорость фазограничного перехода. Т.к. константа скорости характеризует инъекцию атомарного водорода в сплав, следовательно, именно она должна быть чувствительна к чистоте поверхности. Следовательно, поверхность катаных образцов освобождается от следов поверхностных

соединений, оставшихся на сплаве после использования масла при прокатке, и блокирующих ее.

Выявлено, что лучшим способом очистки поверхности в данной работе для образцов сплава Cu₅₂Pd является промывание в ацетоне, обработка ультразвуком в течение 30 минут и последующая импульсная обработка фотонами по 0,7 с при силе тока 50 А с одной стороны фольги.

Список использованной литературы

1. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Береди́на И.П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu-Pd и Ag-Pd. I. Анализ модели // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. № 6. С. 573 – 578.
2. Морозова Н.Б., Введенский А.В. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в металлической пленке I. Анализ токового транзientа // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. №4. С. 451 – 458.
3. Морозова Н.Б., Введенский А.В. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu,Pd- и Ag,Pd-сплавах. III. Учет необратимой сорбции водорода // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. № 1. С. 81-90.

УДК 621.357.7
ББК Г575.511.1

**МАКРО- И МИКРОРАСРЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА И РАВНОМЕРНОСТЬ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ МЕДИ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ
ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ МАЛОГО ДИАМЕТРА
THE MACRO- AND MICRO-THROWING POWER OF THE ELECTROLYTE
AND THE UNIFORMITY OF DISTRIBUTION OF ELECTROPLATED COPPER IN
THROUGH-HOLES OF SMALL DIAMETERS FOR PCB**

Косарев А.А.¹, Калинкина А.А.¹, Кругликов С.С.², Ваграмян Т.А.¹, В.Э. Касаткин²
Kosarev A.A.¹, Kalinkina A.A.¹, Kruglikov S.S.¹, Vagramyan T.A.¹, Kasatkin V.E.²

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия, г. Москва)*

¹ *Mendeleev University of Chemical Technology (Russia, Moscow)*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(Россия, г. Москва)*

² *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (Russia,
Moscow)*

Аннотация: В работе изучено влияние факторов макро- и микрораспределения на равномерность электроосажденных медных покрытий сквозных отверстий печатных плат. Разработана компьютерная программа моделирования поля первичного распределения потенциала и расчета локальных плотностей тока для двумерной модели электродов произвольной формы и их взаимного расположения. В качестве двумерной модели был принят профиль поперечного сечения сквозного отверстия с шириной канала, равной диаметру отверстия. По мере уменьшения диаметра сквозного отверстия в соответствии с уменьшением величины критерия Вагнера ухудшается макрорассеивающая способность и возрастает неравномерность толщины осадка меди внутри отверстий, что подтверждается с помощью микрофотографий поперечных шлифов образцов, полученных в электролите с комплексом добавок и без них. Анализ данных распределения меди на поперечных шлифах образцов, полученных в неподвижном состоянии и при перемешивании при прочих одинаковых условиях, обнаруживает существенное влияние неравномерного микрораспределения в узких отверстиях. Включение в электролит комплекса выравнивающих и блескообразующих добавок обеспечивает небольшую положительную величину выравнивающей способности, которая позволяет получить равномерные гладкие покрытия без локального снижения толщины в устье. Наблюдаемое в условиях диффузионных ограничений заметное возрастание толщины слоя меди в середине узких отверстий в присутствии добавок не представляется возможным объяснить только лишь с позиций влияния первичного и вторичного распределения.

Abstract: This article studies the effect of macro- and microdistribution factors on the uniformity of electroplated copper coatings in through-holes of printed circuit boards. A computer program has been developed for simulating the primary potential distribution field and for calculating the local current densities for a two-dimensional model of electrodes with arbitrary shapes and mutual arrangement. The cross-sectional profile of a through-hole with a channel width equal to the hole diameter was taken as the two-dimensional model. As the diameter of a through-hole decreases, the macro-throwing power decreases in accordance with the decrease in the Wagner number, while the nonuniformity of the copper deposit thickness inside the holes increases, as confirmed by micrographs of cross-sections of samples obtained in the electrolyte with and without a set of additives. Analysis of data on the distribution of copper on the cross-sections of samples treated in fixed samples and with stirring, other conditions being equal, reveals a significant effect of uneven microdistribution in narrow holes. Addition of the set of leveling and brightening compounds to the electrolyte provides a small positive leveling power, which makes it possible to obtain uniform smooth coatings without a local thickness decrease at the orifice. The noticeable increase in the copper layer thickness in the middle of narrow holes in the presence of additives observed under conditions of diffusion limitations cannot be explained solely in terms of the effect of primary and secondary distribution.

Ключевые слова: металлизация сквозных отверстий печатных плат, выравнивание, микрораспределение меди, рассеивающая способность, компьютерное моделирование.

Key words: through-hole metallization of PCB's, leveling, copper microdistribution, throwing power, computer simulation.

Для проведения исследований были выбраны образцы диэлектрика FR-4 толщиной 1,5 мм со стандартным слоем медной фольги 35 мкм или 18 мкм. Перед электроосаждением на

поверхность образцов химическим способом наносили слой меди толщиной 1-2 мкм (Perfecto 670, JKem). В работе изучена равномерность распределения гальванической меди в сквозных отверстиях диаметра 0.2; 0.4; 0.8; 1.0 мм. Составы исследованных электролитов меднения приведены в таблице 1, а режимы нанесения покрытий – в таблице 2.

Таблица 1. Составы электролитов

Компоненты	Концентрация компонентов	
	Электролит №1	Электролит №2
CuSO ₄ *5H ₂ O «ч», г/л	60	60
H ₂ SO ₄ «хч», г/л	230	230
NaCl «ч», г/л	-	0,12
FeSO ₄ *7H ₂ O, «ч» г/л	-	0,5
Комплекс добавок, мл/л	-	22

Таблица 2. Режимы нанесения покрытий

Режим	1	2	3	4
Плотность тока	1 А/дм ²	1 А/дм ²	1 А/дм ²	1 А/дм ²
Электролит	№1	№2 (с добавками)	№1	№2 (с добавками)
Перемешивание	нет	нет	качание катода	качание катода

Перемешивание раствора осуществляли за счет качания катодной штанги с вертикально подвешенным образцом в горизонтальном направлении с частотой 30 мин⁻¹ и амплитудой 2,5 см. Скорость перемещения образца в горизонтальном направлении составляла 2.5 см/с. Электроосаждение меди осуществляли с помощью потенциостата IPC – Pro MF (НПФ «Вольта», Россия).

Равномерность толщины покрытия, как в макро, так и в микромасштабе, является функцией первичного распределения тока по поверхности электрода, которое зависит только от формы и взаимного расположения электродов в ячейке, причем их поверхность считается эквипотенциальной [1, 2]. Для расчёта поля первичного распределения потенциала и локальных плотностей тока в металлизированных отверстиях была разработана компьютерная программа (программа составлена на языке Object Pascal В.Э.Касаткиным). На рис.1 в увеличенном масштабе показан рассчитанный нашей моделью ход силовых линий первичного распределения тока, построенных в направлении локального градиента поля потенциалов при условии равномерного распределения тока на противоэлектроде. Расстояние между силовыми соседними линиями, достигающими «поверхности катода» тем меньше, чем выше локальная плотность тока. Так же видно, что кромки устьев отверстий работают, как концентраторы тока аналогично изломам профиля в модели.

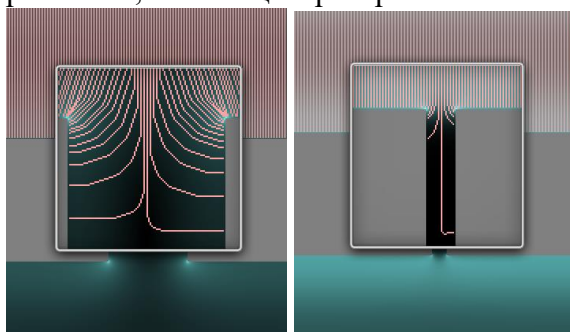


Рис.1. Ход силовых линий тока в усл перв расп в сквозных отверстиях различного диаметра (а - 1 мм, б - 0.2мм).

Для всего набора диаметров отверстий в платах был выполнен расчёт распределения относительной локальной плотности тока вдоль стенки канала на моделях повышенного

разрешения рис.2. Относительная плотность тока первичного распределения быстро падает по глубине канала, достигая минимального значения по середине отверстия (симметричная поляризация). При этом для отверстий 0.8 и 1.0 мм в среднем сечении (750 мкм) реализуются плотности тока, соответственно, от 40 до 60% от средней плотности тока. Для канала 0.4 мм уже на глубине около 400 мкм ток снижается до 5% от среднего значения, а для отверстия 0.2 мм такой же уровень достигается уже на глубине около 200 мкм, то есть в узких отверстиях первичное распределение тока само по себе не может обеспечить поляризацию по всей глубине.

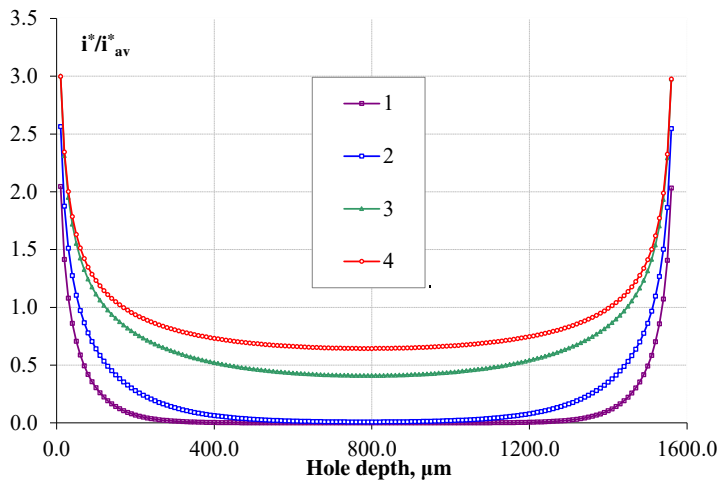


Рис. 2. Первичное распределение тока в сквозных отверстиях печатных плат: 1 - 0.2 мм; 2 - 0.4 мм; 3 - 0.8 мм; 4 - 1.0 мм;

Влияние факторов макрораспределения на равномерность медного покрытия в отверстиях различного диаметра оценивали на основании критерия электрохимического подобия Вагнера (табл. 3). Высокая концентрацией серной кислоты в использованных электролитах способствует увеличению рассеивающей способности и улучшает макрораспределения [3, 4].

Таблица 3. Величина критерия Вагнера для отверстий различного диаметра

Электролит	Поляризуемость при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ $dE/di \text{ (В·см}^2\text{)/А}$	Показатель поляризуемости T , см	W при различных диаметрах			
			0,2 мм	0,4 мм	0,8 мм	1 мм
№1	4.5	5.2	4.5	9	18	22.5
№2	3.7	4.3	3.7	7.5	15	18.8

На микрофотографиях поперечных шлифов видно, что в перемешиваемом режиме, как в фоновом электролите №1, так в электролите №2 с добавками, толщина покрытия в узких отверстиях $D=0.4$ мм заметно снижена по сравнению с наружной (рис. 3а,б). На середине глубины отверстия относительная толщина покрытия при электроосаждении из фонового электролита №1 составляет лишь ~30 % (таблица 4). Малая толщина покрытия в отверстиях $D=0.4$ мм и практическое отсутствие слоя меди в случае $D=0.2$ мм могут быть объяснены влиянием омических ограничений на основании небольших величин критерия Вагнера (<10). При увеличении диаметра отверстий до 0.8 и 1.0 мм в устье и середине отверстия в электролите №1 без добавок формируются покрытия визуальной одинаковой толщины (Рис. 3в). Относительная толщина покрытия в середине отверстия существенно возрастает на 40-50% по сравнению с узкими отверстиями (таб. 4). При электроосаждении меди из электролита №2 с добавками формируются гладкие покрытия (Рис. 3б,г); относительная толщина покрытия в середине отверстия $D=0.4$ мм несколько возрастает (до ~ 40 %) по сравнению с покрытием,

полученным из электролита №1. При покачивании совместное влияние омических и диффузионных ограничений не позволяет формировать достаточно равномерные покрытия в узких отверстиях из электролита №1 без добавок (рис.4,5). В присутствии добавок в электролите №2 в условиях покачивания формируются гладкие равномерные покрытия без локального снижения толщины в устье (рис.4,5), относительная толщина которых как в узких, так и в широких отверстиях близка к 100 %. Введение в электролит добавок приводит к возрастанию относительной толщины покрытия $d_{1/2}$ в случае отверстий диаметра $D=0.4$ и 0.2 мм в ~ 1.5 и ~ 2 раза соответственно по сравнению с осажденными из раствора без добавок (таб. 4, рис. 5). Наблюдаемое в присутствии добавок существенное возрастание толщины слоя меди в середине узких отверстий сложно объяснить с позиций эквипотенциальности их внутренней поверхности, по крайней мере для самых узких отверстий. Можно предположить, что наблюдаемое увеличение скорости электроосаждения меди может быть связано с деполяризующим действием блескообразующих серосодержащих компонентов добавок внутри отверстий, что коррелирует с мнением ряда авторов [5-9].

Таблица 4. Относительная толщина медного покрытия $d_{1/2}$ в середине отверстий различного диаметра в зависимости от режима нанесения покрытия

Режим нанесения покрытия	Диаметр отверстия, мм			
	0.2 мм	0.4 мм	0.8 мм	1.0 мм
1	~1%	30%	98%	96%
2	~1%	40 %	96%	97%
3	52%	65%	95%	96%
4	93%	100%	100%	99%

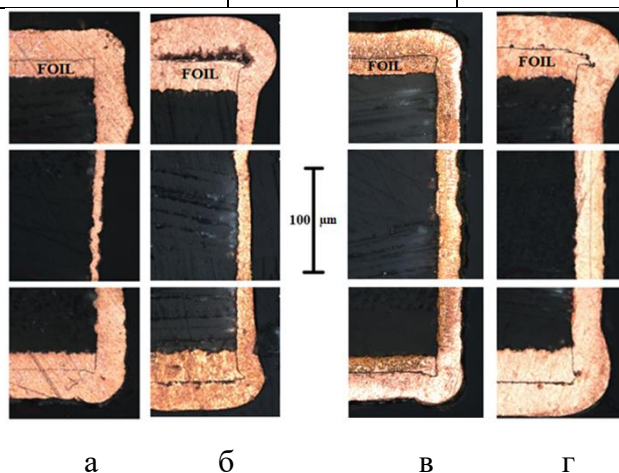


Рис. 3. Микрофотографии поперечных шлифов сквозных отверстий печатных плат: а, б - $D = 0.4$ мм; в, г - $D = 1.0$ мм; а, в - электролит 1; б, г - электролит 2. Электроосаждение проводилось при плотности тока $i = 1$ А / Дм² без покачивания катодной штанги.

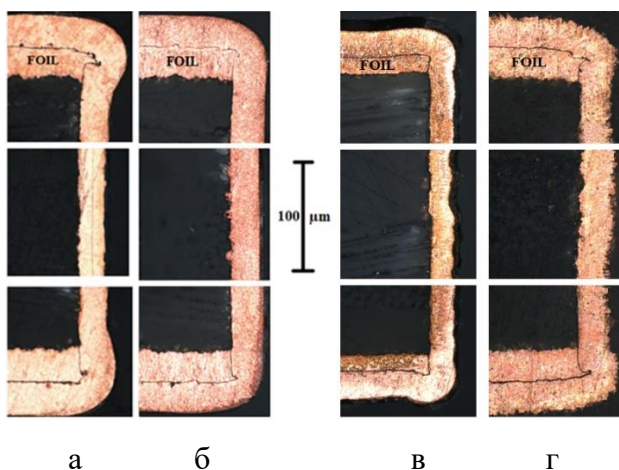


Рис. 4. Микрофотографии поперечных шлифов сквозных отверстий печатных плат ($D = 1.0$ мм): а, б – электролит 2; в, г - электролит 1; б, г – покачивание катодной штанги.

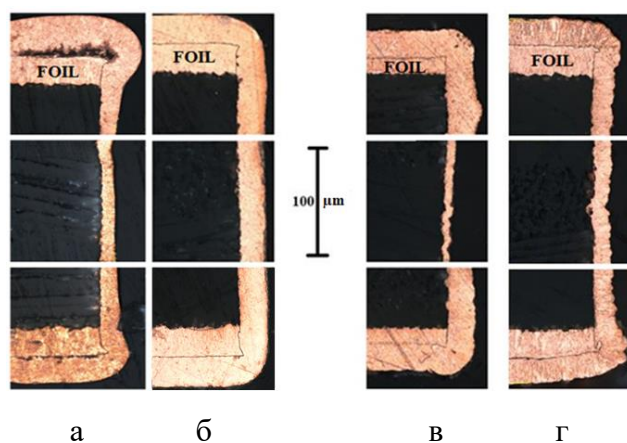


Рис. 5. Микрофотографии поперечных шлифов сквозных отверстий печатных плат ($D = 0,4$ mm): а, б – электролит 2; в, г – электролит 1; б, г – покачивание катодной штанги.

Список использованной литературы

1. Kruglikov S.S., Kovarsky N.Y. Leveling of microroughnesses during metal electrodeposition // VINITI. Results of Science and Technology. Electrochemistry. 1975. №10. P.106-189.
2. Newman J (1977) Electrochemical systems. Mir, Moscow
3. Kruglikov S.S., Kosmodamianskaya L.V., Kravchenko D.V., Odinkova I.V. The scattering power of copper plating electrolytes with a high concentration of sulfuric acid // Electroplating and surface treatment. 2015. №3. P.35-39
4. Kosarev A.A., Kalinkina A.A., Vagramyan T.A., Serov A.N., Nekrasova N.E., Kruglikov S.S. Investigation of the influence of the parameters of the pulsed reverse current and the composition of the solution on the scattering power of the copper plating electrolyte // Electroplating and surface treatment. 2017. №25 (2). P.41-47.
5. Cao Y., Taephaisitphongse P., Chalupa R., West A.C. Three-Additive Model of Superfilling of Copper // J. Electrochem. Soc. 2001. №148(7). P.466-472.
6. Chen T.C., Tsai Y.L., Hsu C.F., Dow W.P., Hashimoto Y. Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes // Electrochim Acta. 2016. №212. P.572-582.
7. Li Z., Wei H., Kai Z., Chong W., Shouxu W., Yan H., Yuanming C., Guoyun Z., Hua M., Jinqun Z. Investigation of poly (1-vinyl imidazole *co* 1,4-butanediol diglycidyl ether) as leveler for copper electroplating of through-hole // Electrochim Acta. 2018. №283. P.560-567.
8. Adolf J, Landau U. Predictive analytical fill model of interconnect metallization providing optimal additives concentrations // J. Electrochem. Soc. 2011. №158(8). P.469-476.
9. Moffat T.P., Wheller D., Huber W.H., Josell D. Superconformal electrodeposition of copper. Electrochemical and Solid-State Letters. 2001. №4(4). P.26-29

УДК 544.653.2
ББК 24.57

**ОКСИДЫ СЕРЕБРА И МЕДИ КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ
В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ
SILVER OXIDES AND COPPER OXIDES AS PHOTOCATALYSTS
IN THE WATER SPLITTING REACTION**

Белянская И.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В., Козадеров О.А.
Belyanskaya I.A., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V., Kozaderov O.A.

Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж)
Voronezh State University (Russia, Voronezh)

Аннотация. Исследована фотокаталитическая активность оксидов меди и серебра, анодно сформированных на чистых металлах и их сплавах в щелочном растворе, в отношении реакции разложения воды.

Ключевые слова: фотокаталитическое разложение воды, фототок, фотопотенциал, оксид серебра, оксид меди.

Abstract. The photocatalytic activity in the reaction of water splitting of oxides of silver and copper anodically formed on pure metals and their alloys in alkaline solution was investigated.

Key words: photocatalytic water splitting, photocurrent, photopotential, silver oxide, copper oxide.

Потребление различных видов ископаемого топлива является источником экологических проблем, основные из которых – загрязнение воздуха и глобальное потепление [1]. В связи с этим актуальными задачами являются разработка и развитие альтернативных и возобновляемых источников энергии, способных в максимальной степени заменить традиционные энергоносители [2]. Одним из перспективных источников энергии считается газообразный водород, который может быть получен экологически чистым способом – фотокаталитическим разложением воды под воздействием солнечного света.

Определяющую роль в реакции разложения воды играет материал фотокатализатора. Оценка его эффективности возможна при помощи значений фототока и фотопотенциала, генерируемых при освещении полупроводниковых электродов. Они должны быть не менее 8,2 мА/см² и 1,6 В соответственно [3]. Высокая эффективность генерации водорода характерна для полупроводников с шириной запрещенной зоны более 3 эВ, прежде всего, наиболее распространенных оксидов титана и цинка [4]. Однако, эти материалы поглощают только ультрафиолетовый свет, составляющий лишь 4–5% солнечного спектра. Поэтому ведется поиск фотокатализаторов с меньшей шириной запрещенной зоны, способных поглощать видимую часть спектра и область ближнего ИК-света (соответственно 42 и 40% солнечного спектра).

Таким требованиям отвечают, например, оксиды серебра и меди. Однако для них характерны высокая скорость рекомбинации и короткая диффузионная длина носителей заряда. Для повышения эффективности используют комбинации двух и даже более материалов. Например, добавление оксид никеля к оксиду меди [5] приводит к повышению эффективности, о чем свидетельствует увеличение фототока, то есть разницы между током при освещении и без освещения (рис. 1). В [6] сообщается о добавлении оксида серебра к оксиду титана, что приводит к снижению ширины запрещенной зоны и повышению эффективности разделения носителей заряда, а значит, и эффективности генерации водорода в процессе разложения воды (рис. 2). Кроме того, известны комбинации оксидов ZnO/Cu₂O, полученные в [7] электрохимическим осаждением для использования в качестве фотоанода при фотокаталитическом разложении воды. Показано, что 20-минутное осаждение оксида меди приводит к получению наиболее высокой плотности фототока ($i_{hv} = 0,64$ мА/см²).

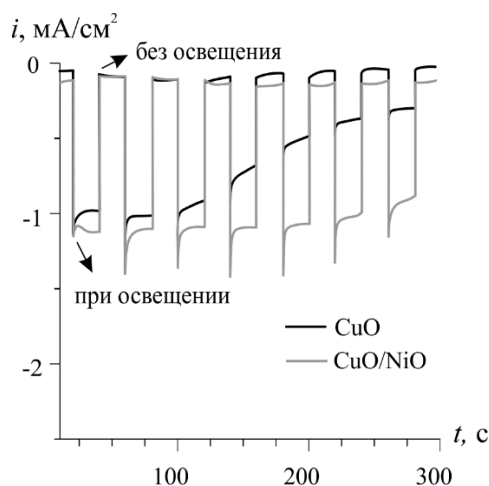


Рис. 1. Зависимость тока от времени без освещения и при освещении чистого оксида меди и с добавлением оксида никеля [5]

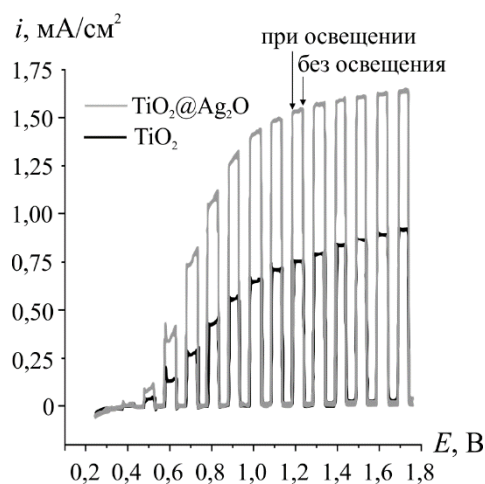


Рис. 2. Зависимость тока от потенциала без освещения и при освещении чистого оксида титана и с добавлением оксида серебра [6]

В данной работе рассматривается возможность управления фотокаталитической активностью анодно сформированных оксидов меди и серебра при помощи изменения химического состава подложки. Оценка фотокаталитической активности осуществляется путем измерения фототока и фотопотенциала в режиме импульсного освещения сверхъяркими светодиодами с длиной волны 470 нм (оксиды серебра) и 400 нм (оксиды меди). Исследования проведены на сплавах систем Ag-Au, Ag-Zn, Cu-Au и Cu-Zn. Предполагается, что в случае легирования меди или серебра золотом могут меняться свойства оксида, но не его состав. Напротив, на сплавах с цинком могут формироваться комбинированные оксиды с новыми функциональными характеристиками.

Цель работы – определение фотокаталитической активности в реакции разложения воды оксидов серебра и меди, анодно сформированных на чистых металлах и сплавах в деаэрированном 0,1 М КОН.

Обнаружено, что на серебре и его сплавах с золотом или цинком в 0,1 М КОН в области потенциалов формирования оксидов Ag(I) фиксируется положительный фототок и отрицательный фотопотенциал (табл. 1), что говорит об n-типе проводимости в оксидной фазе. При переходе к сплавам тип проводимости не меняется, но абсолютные значения фототока и фотопотенциала уменьшаются, указывая на снижение фотокаталитической активности оксидов.

Таблица 1. Фототок и фотопотенциал в оксидах Ag(I), анодно сформированных на серебре и его сплавах с золотом или цинком в 0,1 М КОН

Электрод Параметр	Ag	Концентрация золота в сплаве, ат. %			Концентрация цинка в сплаве, ат. %				
		1	4	15	5	10	15	20	30
i_{hv} , МА/см ²	4,4	1,2	0,4	0,1	2,1	1,3	1,3	0,7	0,4
$-E_{hv}$, мВ	0,15	0,25	0,07	0,06	0,8	0,39	0,28	0,04	0,01

На меди и ее сплавах с золотом или цинком в щелочной среде в области потенциалов формирования оксида Cu(I) фиксируется отрицательный фототок и положительный фотопотенциал (табл. 2), что доказывает р-тип проводимости. При переходе к сплавам абсолютные значения фототока и фотопотенциала уменьшаются, аналогично ситуации с оксидами серебра на чистом серебре и его сплавах. Хотя в оксиде Cu(I) на меди наблюдается максимальные значения фототока по сравнению с оксидами, сформированными на сплавах меди с золотом или цинком, но они остаются ниже, чем в оксиде Ag(I).

Таблица 2. Фототок и фотопотенциал в оксидах Cu(I), анодно сформированных на меди и его сплавах с золотом или цинком в 0,1 М КОН

Электрод Параметр	Cu	Концентрация золота в сплаве, ат. %		Концентрация цинка в сплаве, ат. %			
		4	15	10	15	20	30
$-i_{hv}$, МА/см ²	2,2	0,6	0	0,05	0,04	0,05	0,04
$-E_{hv}$, мВ	0,02	0	0	0	0	0,003	0,008

Таким образом, переход от чистого серебра и чистой меди к их сплавам с золотом или цинком не приводит к повышению фотокаталитической активности анодно сформированных оксидов серебра и меди. Дальнейший поиск факторов повышения фотокаталитической активности целесообразно вести для оксидов Ag(I), анодно сформированных на сплавах иного состава или на чистом серебре, но в растворах иного состава.

Список использованной литературы

1. Wang J.Y. Barriers of scaling-up fuel cells: cost, durability and reliability // Energy. 2015. V. 80. P. 509-521.
2. Lund H., Østergaard P.A., Stadler I. Towards 100% renewable energy systems // Appl. Energy. 2011. V. 88. P. 419-421.
3. Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cells // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6446-6473.
4. Chen J., Yang D., Song D., Jiang J., Ma A., Hu M.Z., Ni Ch. Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency // J. Power Sources. 2015. V. 280. P. 649-666.
5. Santos H.L.S., Corradini P.G., Andrade M.A.S. Jr, Mascaro L.H. CuO/NiO_x thin film-based photocathodes for photoelectrochemical water splitting // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1899-1908.
6. Hao C., Wang W., Zhang R., Zou B., Shi H. Enhanced photoelectrochemical water splitting with TiO₂@Ag₂O nanowire arrays via p-n heterojunction formation // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 174. P. 132-139.
7. Tezcan F., Mahmood A., Kardaş G. The investigation of Cu₂O electrochemical deposition time effect on ZnO for water splitting // J. Mol. Struct. 2019. V. 1193. P. 342-347.

УДК 544.653.2
ББК 24.57

**АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ
С ОБРАЗОВАНИЕМ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК
ANODIC OXIDATION OF HOMOGENEOUS BINARY ALLOYS
WITH THE FORMATION OF THIN OXIDE FILMS**

Бочарникова М.Ю., Муртазин М.М., Грушевская С.Н., Введенский А.В.
Bocharnikova M.Yu., Murtazin M.M., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V.

Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж)
Voronezh State University (Russia, Voronezh)

Аннотация: Фотоэлектрохимическими методами исследовано анодное окисление сплавов на основе серебра и меди в щелочной среде. Определены кинетика формирования оксидов серебра и меди и их свойства.

Annotation: The anodic oxidation of silver-based and copper-based alloys in alkaline media was examined by photoelectrochemical methods. The kinetics of the formation of silver oxides and copper oxides and their properties were determined.

Ключевые слова: серебро, медь, сплав, анодное оксидообразование.

Keywords: silver, copper, alloy, anodic oxide formation.

Введение

Электрохимическое окисление сплавов в щелочной среде зачастую осложняется формированием на их поверхности оксидной пленки. Кинетические исследования при этом значительно затрудняются необходимостью определения парциальных скоростей активного растворения компонентов и фазообразования. Дополнительным осложняющим фактором является склонность сплавов к селективному растворению (СР), сопровождающемуся возникновением поверхностной зоны, отличной по химическому составу и энергетическому состоянию от объема сплава [1-3]. Последнее обстоятельство вызвано генерацией в ходе СР сверхравновесных структурных дефектов, прежде всего, вакансий, и не может не найти отражения в кинетике анодного формирования оксида на поверхности сплава, по крайней мере, на начальном этапе, пока толщина пленки находится в нанометровом диапазоне. Один из методологических подходов к упрощению решения кинетической задачи является выбор подходящей модельной системы.

В данной работе представлены исследования, проведенные на сплавах серебра или меди с золотом или цинком. В сплавах Ag-Au и Cu-Au электроположительный компонент – золото – остается термодинамически устойчивым в условиях эксперимента, при этом регистрируемый ток практически совпадает с током по электроотрицательному компоненту. В сплавах Ag-Zn и Cu-Zn электроотрицательный компонент – цинк – подвергается селективному растворению, в результате поверхность обогащается электроположительным компонентом и приобретает особые энергетические характеристики из-за повышенной концентрации вакансий.

Сами оксиды, формирующиеся на поверхности металлов или сплавов, рассматриваются как функциональные материалы с определенным набором физико-химических свойств, обычно весьма чувствительных к химическому составу и энергетическому состоянию подложки. Таким образом, при электрохимическом синтезе появляется возможность управлять свойствами оксидных фаз путем выбора материала сплава и режима его предварительной модификации. Один из подходящих способов *in situ* мониторинга свойств полупроводниковых оксидов – измерение фототока.

Цель работы – выявить кинетические особенности анодного окисления сплавов систем Ag-Au, Ag-Zn, Cu-Au, Cu-Zn в условиях формирования оксидов серебра или меди, определить свойства сформированных оксидов. Обнаружение зависимости кинетики формирования оксидных

пленок и их свойств от структурно-химического состояния металлической подложки позволит не только разработать способы синтеза материалов с заданными свойствами, но и сделать определенные выводы в отношении механизма анодного формирования оксидов на сплавах.

Методика эксперимента

Сплавы систем Ag-Au, Ag-Zn, Cu-Au, Cu-Zn, содержащие до 30 ат.% золота или цинка включительно, получены термическим сплавлением металлов в вакуумированных ампулах. Рабочие электроды, изготовленные из полученных сплавов, армированы в эпоксидную смолу таким образом, чтобы открытой оставалась поверхность площадью 0,4-0,6 см².

Электрохимические и фотоэлектрохимические измерения проведены на компьютеризированных комплексах IPC-Compact и Compact-Photoedition. Перед каждым опытом механически отполированная и обезжиренная поверхность электрода подвергалась 5-минутной катодной стандартизации при потенциале $E = -0,9$ В (ст.в.э.). В ряде экспериментов поверхность подвергалась анодной модификации в 0,01 М HNO₃ + 0,09 М KNO₃ (для сплавов Ag-Zn) или 0,01 М HCl + 0,09 М KCl (для сплавов Cu-Zn) с целью создания определенной концентрации вакансий за счет контролируемого по потенциалу и заряду процесса СР. Расчет концентрации сверхравновесных вакансий осуществлен по хроноамперограммам согласно процедуре, представленной в [3].

Циклические вольтамперограммы получали в 0,1 М КОН в области потенциалов от -0,9 до 0,9 В (ст.в.э.) при скорости сканирования 10 мВ/с для определения потенциалов формирования и восстановления оксидов серебра или меди на чистых металлах и сплавах. Анодное формирование оксида проводили потенциостатически при потенциалах в области максимумов тока, фиксируемых на циклических вольтамперограммах.

Измерение фототока проводилось синхронно с регистрацией хроноамперограмм при потенциалах формирования оксида Ag(I) или Cu(I) на сплавах. Источником импульсного излучения служили светодиоды фирмы «LIGITEK» с длиной волны $\lambda = 400$ (для оксидов меди) и 470 нм (для оксидов серебра). Плотность потока светового излучения Φ_0 составляла $1,65 \cdot 10^{14}$ для оксидов серебра и $3,04 \cdot 10^{15}$ фотон с⁻¹ см⁻² для оксидов меди.

Морфология поверхности и химический состав контролировались до и после экспериментов с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV (Oxford Instruments)⁴.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные на всех сплавах при потенциалах формирования оксидов Cu(I) и Ag(I) хроноамперограммы спрямляются в коттрелевских координатах, указывая на диффузионную природу кинетических ограничений анодного процесса (рис. 1).

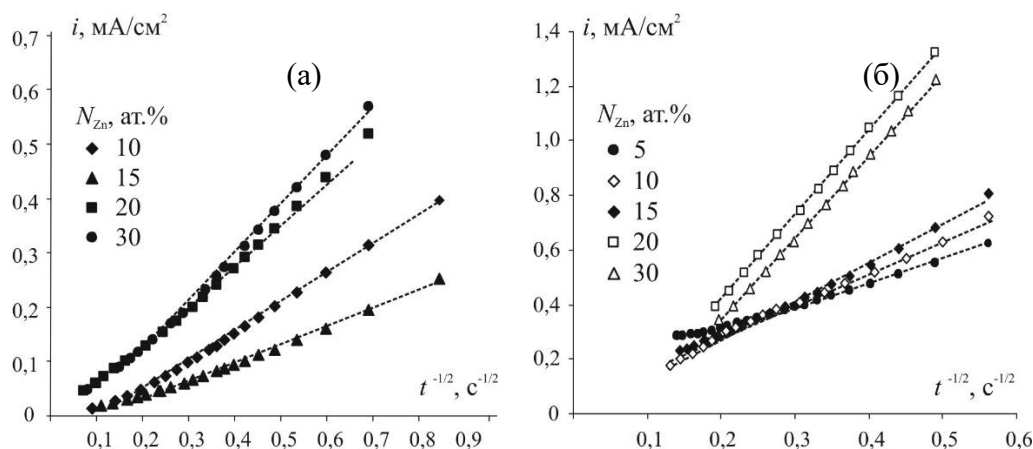


Рис. 1. Хроноамперограммы сплавов Cu-Zn (а) и Ag-Zn (б) в 0,1 М КОН, полученные при потенциалах $E = -0,17$ (а) и $0,56$ В (б) и перестроенные в коттрелевских координатах.

⁴ Использовано оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Эксперименты, проведенные на вращающихся дисковых электродах [4, 5], показали, что гидродинамический режим не влияет на скорость анодного процесса, значит, контролирующий массоперенос локализован в твердой фазе. На сплавах Cu-Au и Ag-Au это может быть не только фаза растущего оксида, но и поверхностная зона сплава, обедненная электроотрицательным компонентом. Для решения вопроса о природе фазы, в которой локализован скоростьопределяющий процесс, применена система диагностических критериев вольтамперометрии, представленная в [6]. Показано, что как на чистых серебре и меди, так и на сплавах скоростьопределяющий массоперенос реализуется в фазе растущего оксида.

Кинетические особенности роста оксида на сплавах проявляются, в первую очередь, в значении эффективной константы диффузионного массопереноса $k_{diff} = di/d(t^{-1/2})$. Значение k_{diff} снижается при переходе от чистых меди и серебра к их сплавам с золотом, что может быть вызвано снижением поверхностной концентрации оксидообразующего компонента. Однако, при переходе от чистых металлов к их сплавам с цинком k_{diff} повышается, увеличиваясь с ростом как концентрации цинка в сплавах, так и концентрации вакансий в его поверхностной зоне. Увеличение k_{diff} косвенно указывает на повышение дефектности оксидной пленки.

Действительно, как показывают результаты сканирующей электронной микроскопии, пленка Ag_2O при малых значениях толщин не является сплошной (рис. 2). Здесь же можно отметить уменьшение размеров частиц оксида с ростом концентрации цинка в сплаве и некоторое повышение плотности их распределения по поверхности. Аналогичные закономерности наблюдаются и при увеличении концентрации вакансий в поверхностной зоне сплава.

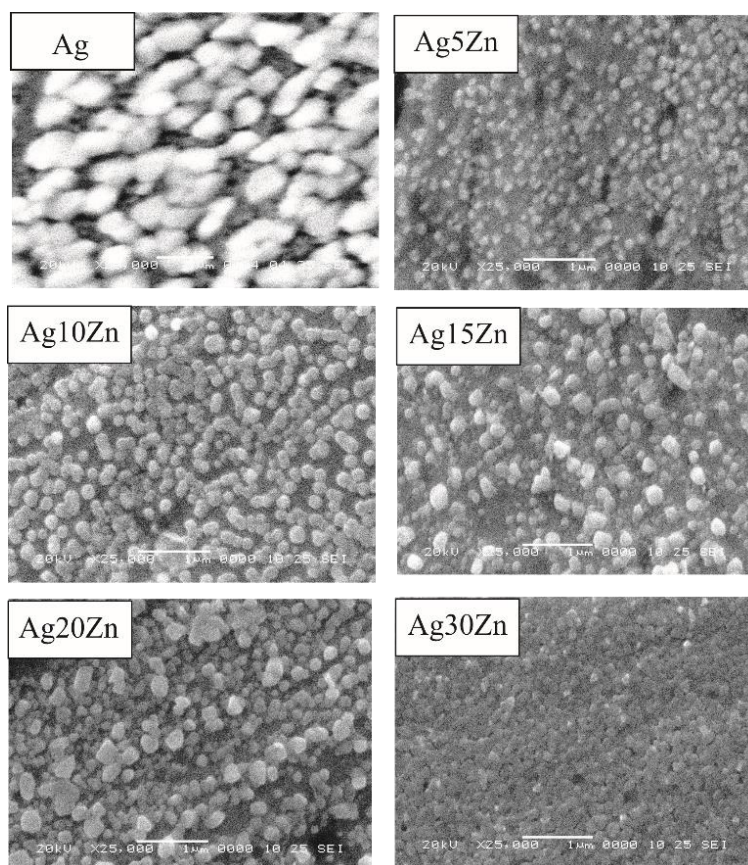


Рис. 2. СЭМ-фотографии (x10000) поверхности серебра и сплавов Ag-Zn, покрытых оксидом Ag(I) толщиной 120 нм, сформированным в 0,1 М КОН при $E = 0,56$ В

Согласно данным фотоэлектрохимических измерений тип проводимости в оксидных пленках не меняется при переходе от чистого металла к сплаву на его основе. Оксид Cu(I) характеризуется р-типом проводимости, обусловленным преобладанием акцепторных дефектов структуры. Оксид Ag(I) обладает n-типом, обусловленным преобладанием донорных дефектов.

Переход от серебра к его сплавам с золотом приводит к заметному снижению концентрации донорных дефектов N_D в структуре оксида Ag(I). Вместе с тем снижается коэффициент оптического поглощения α в оксидном слое, а также увеличивается ширина области пространственного заряда W . Аналогичная ситуация, но в отношении концентрации акцепторных дефектов N_A , наблюдается для оксидов меди при переходе от чистой меди к ее сплавам с золотом.

В сплавах Ag-Zn по мере увеличения концентрации цинка, а также с ростом вакансионной дефектности поверхностной зоны концентрация донорных дефектов и коэффициент оптического поглощения в анодно сформированном оксиде Ag(I) повышаются, тогда как значения ширины области пространственного заряда снижаются. Аналогичная ситуация наблюдается для оксидов Cu(I), анодно формирующихся на сплавах Cu-Zn с различной концентрацией цинка в объеме сплава и концентрацией вакансий в его поверхностной зоне (табл. 1).

Таблица 1.

Концентрация акцепторных дефектов N_A , коэффициент оптического поглощения α и ширина области пространственного заряда W оксида Cu(I), анодно сформированного на сплавах Cu-Zn с различной концентрацией цинка N_{Zn} в объеме и вакансий N_{vac} в поверхностной зоне

N_{Zn} , ат. %	10		15		20	
N_{vac} , ат. %	$4 \cdot 10^{-5}$ *	0,08	$3 \cdot 10^{-5}$ *	0,82	$2 \cdot 10^{-5}$ *	1,32
$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	1,7	6,5	2,1	7,5	2,31	7,5
W , нм	135	35	111	31	100	31
$N_A \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	0,4	5,4	0,6	7,2	0,7	7,2

* Равновесная концентрация вакансий на сплавах, не подвергнутых предварительному СР, рассчитана по термодинамическим параметрам их образования [7]

Вывод

Наличие зависимости кинетических особенностей анодного процесса и свойств наноразмерных оксидных пленок от химического состава и энергетического состояния поверхности электрода указывает на преобладание прямого маршрута электрохимического формирования оксида, а также позволяет разработать методы управления свойствами оксидов путем варьирования параметров подложки.

Список использованной литературы

- Pickering H.W., Wagner C. Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114, №7. P. 698-706.
- Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Издательство ВГУ. 1988. 208 с.
- Козадеров О.А., Введенский А.В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж: Научная книга. 2014. 288 с.
- Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products // Corros. Sci. 2003. V. 45, № 10. P. 2391-2413.
- Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. Анодное окисление серебра и Ag-Au сплавов в щелочном растворе // Защита металлов. 2002. Т. 38, № 4. С. 379-386.
- Грушевская С.Н., Введенский А.В. Кинетика селективного растворения Cu, Au-сплавов в условиях пассивации меди // Защита металлов. 1999. Т. 35, № 4. С. 346-354.
- Муртазин М.М., Елисеев Д.С., Китаева Т.М., Грушевская С.Н., Введенский А.В. Анодное формирование и свойства оксидов меди на Cu,Zn(α)-сплавах со структурно-разупорядоченным поверхностным слоем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19, № 1. С. 98-111.

О СПОНТАННОМ ИЗЛУЧЕНИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ABOUT SPONTANEOUS RADIATION OF THE NEUTRAL SYSTEMS

Беданокон Р.А.

Bedanokov R.A.

*Майкопский государственный технологический университет (Россия, г. Майкоп)
Maykop State University of Technology, (Russia, Maykop)*

Аннотация: Исследовано спонтанное излучение в целом незаряженных объектов с возможностью внутреннего распределения зарядов, имеющих пространственную структуру распределения заряда, с привлечением классической теории электромагнитного излучения. Показано, что для нейтральных систем в длинноволновой части спектра излучение подавлено по сравнению с излучением точечного заряда. Рассчитаны π - и σ -компоненты спектрального распределения мощности в ультрарелятивистском приближении и полная мощность излучения нейтрального объекта сферической симметрии.

Abstract: The spontaneous radiation of the neutral systems with the possibility of internal charges distribution is investigated using the classical theory of electromagnetic radiation. These objects have the spherical symmetry and the spatial structure of the charge distribution. It is convincingly shown that the radiation of the neutral systems is suppressed in the long-wave part of the spectrum compared to point charge radiation. π -, σ - components of the spectral power distribution and the total power are calculated for the ultra-relativistic approximation.

Ключевые слова: спонтанное излучение, распределенный заряд, векторный потенциал поля излучения, плотность тока, плотность заряда

Keywords: spontaneous radiation, distributed charge, vector potential of the radiation field, current density, charge density

Известно, что теоретическое исследование спонтанного электромагнитного излучения, следующее из уравнений Дж. К. Максвелла, основано на модели точечного заряда, предполагающей, что излучающий объект не имеет структуры. Данная модель показывает хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов. На основе этой модели построены теории синхротронного излучения [1,2], излучения электронов при каналировании [3,4], в ондуляторах [2,5] и в других случаях, поддающихся теоретическому исследованию.

Выбор модели, в которой излучающий объект имеет определенную структуру распределения заряда, сосредоточенного в некоторой области пространства, позволяет исследовать влияние неточности на свойства электромагнитного излучения при больших и малых скоростях, что имеет не только теоретический интерес, но и полезно для эксперимента.

Теоретический анализ поведения распределенного заряда в магнитном поле, проведенный в работах [6-8], показал, что при малых скоростях, то есть малых частотах, электромагнитное излучение не реагирует на распределение заряда и совпадает с излучением точечного заряда.

Качественные выводы, сделанные в случае больших скоростей, в ультрарелятивистском приближении, в области коротких длин волн, соизмеримых с размерами области, в которой эффективно распределен заряд, показали, что излучение распределенного заряда подавлено по сравнению с излучением точечного заряда той же величины.

Для произвольных значений плотности заряда и тока поля излучения определяются запаздывающими потенциалами [9].

Структуру распределения плотности заряда ρ и тока \mathbf{j} выберем в виде [10]:

$$\rho(\vec{r}, t) = e \cdot g(\vec{r} - \vec{r}_0(t)), \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = e \dot{\vec{r}}_0 g(\vec{r} - \vec{r}_0(t)), \quad (1)$$

где $\vec{r}_0(t)$ - произвольная вектор-функция времени t , $\dot{\vec{r}}_0$ - ее производная по времени, e - постоянная размерности заряда, $g(\vec{x})$ - произвольная скалярная функция вектора \vec{x} , отличающаяся от нуля в окрестности $|\vec{x}| < a$ точки $\vec{x} = 0$, a - характерный размер области, в которой сосредоточен заряд.

Условие

$$\int g(\vec{x})d\vec{x} = 1, \quad (2)$$

говорит о том, что заряд рассматриваемой системы равен e .

Если

$$\int g(\vec{x})d\vec{x} = 0, \quad (3)$$

то система будет в целом нейтральной.

Для исследования излучения незаряженных объектов (то есть в целом система нейтральна, но имеется внутреннее распределение зарядов) целесообразно исходить из общего положения, что

$$dE_{n,\omega} = |k(\vec{x})|^2 \cdot dE_{0n,\omega}, \quad (4)$$

где $dE_{0n,\omega}$ - функция, описывающая распределение энергии излучения точечного заряда, движущегося по такой же траектории, что и центр масс тела, $k(\vec{x})$ - безразмерный формфактор, определяющийся Фурье-разложением функции

$$k(\vec{x}) = \int g(\vec{x})exp[-(i\vec{x} \cdot \vec{x})] d\vec{x} \quad (5)$$

Легко видеть, что формулы (1) удовлетворяют условию непрерывности, причем в этих формулах e - заряд одного знака.

Качественный анализ (3) устанавливает один общий вывод для нейтральных систем: для малых частот излучения ($\omega \sim 0$) при условии (3) имеем $k(0) = 0$, и тем самым в длинноволновой части спектра излучение нейтральной системы подавлено по сравнению с излучением точечного заряда.

Для нейтральной системы функция $g(x)$ меняет знак, поэтому общего утверждения о характере излучения нейтральной системы для больших частот ($\omega > \frac{1}{a}$) сделать нельзя. Можно лишь рассматривать конкретные модели нейтральных систем.

Пусть рассматриваемая нами нейтральная система обладает сферической симметрией. Формула для спектрально-углового распределения мощности излучения системы при фиксированном радиусе окружности R в нерелятивистском случае имеет вид:

$$W = W_1 \cdot k^2 \left[\frac{\beta a}{R} \right], \quad (6)$$

где a - характерный размер области, в которой эффективно распределены заряды.

Из формулы (6) видно, что излучение нейтральной системы стремится к нулю быстрее по сравнению с излучением точечного заряда.

В ультрарелятивистском приближении, используя выражение для суммарной мощности излучения с учетом поляризационных эффектов:

$$W_{\pi,\sigma} = \frac{27}{16\pi^2} W_0 \int_0^\infty k^2(\alpha y) y^2 dy \int_{-\infty}^\infty d\psi \{ l_\pi \psi(1 + \psi^2) \cdot K_{1/3}(\eta) + l_\sigma (1 + \psi^2) K_{2/3}(\eta) \}^2, \quad (7)$$

в нашем случае получим:

$$W = W_\pi + W_\sigma = \frac{3^{1/2} \Gamma(5/3) \alpha^{-4/3} \cdot c \cdot e^2}{3^{1/3} \cdot \pi \cdot R^{2/3}} \cdot \int_0^\infty z^{-5/3} dz \cdot \int_0^z k^2(x) x dx, \quad (8)$$

где $\alpha = \frac{3a}{2R} \varepsilon_0^{-3/2}$, $\varepsilon_0 = (1 - \beta^2)$, $z = \alpha y$.

Для π - и σ -компонент спектрального распределения мощности излучения соответственно:

$$W_\pi = \frac{3^{1/2} \Gamma(5/3) \alpha^{-4/3} \cdot c \cdot e^3}{3^{1/3} \cdot 2^{1/3} \cdot R^{2/3}} \cdot \left\{ 2^{2/3} \Gamma(5/3) \int_0^\infty z^{-5/3} dz \cdot \int_0^z k^2(x) x dx - 2^{-1/3} \Gamma(2/3) \int_0^\infty z^{1/3} k^2(z) dz \right\}, \quad (9)$$

$$W_\sigma = \frac{3^{1/2} \Gamma(5/3) \alpha^{-4/3} \cdot c \cdot e^3}{3^{1/3} \cdot 2^{1/3} \cdot R^{2/3}} \cdot \left\{ 2^{2/3} \Gamma(5/3) \int_0^\infty z^{-5/3} dz \cdot \int_0^z k^2(x) x dx - 2^{-1/3} \Gamma(2/3) \int_0^\infty z^{1/3} k^2(z) dz \right\} \quad (10)$$

Из выражений (9) и (10) следует, что в отличие от заряженной частицы, при фиксированном R , мощность излучения которого возрастает неограниченно, мощность излучения нейтральной системы с ростом энергии стремится к постоянной величине.

Рассмотрим конкретный пример излучения нейтральной системы, обладающей сферической симметрией

$$g(x) = \frac{x-3a}{a^4} \exp(-x/a), \quad (11)$$

удовлетворяющей условию (3).

Подставив (11) в (5) после несложных вычислений можно получить выражение для формфактора:

$$k(\kappa a) = -\frac{32\pi(\kappa a)^2}{(1+(\kappa a)^2)^3} \quad (12)$$

С учетом (12) из (9), производя интегрирование для π -компоненты мощности излучения, в ультрарелятивистском случае имеем:

$$W_\pi = \frac{3^{1/2 \cdot 9}}{16\pi} 1024 W_0 \alpha^{-4/3} \Phi_1, \quad (13)$$

$$\text{где } \Phi_1 = 2^{2/3} \Gamma(5/3) \int_0^\infty z^{-5/3} dz \int_0^z \frac{x^2 dx}{(1+x^2)^6} - 2^{-1/3} \Gamma(2/3) \int_0^\infty \frac{z^{13/3} dz}{(1+z^2)^6}.$$

Для σ -компоненты

$$W_\sigma = \frac{3^{1/2 \cdot 9}}{16\pi} 1024 W_0 \alpha^{-4/3} \Phi_2, \quad (14)$$

$$\text{где } \Phi_2 = 2^{2/3} \Gamma(5/3) \int_0^\infty z^{-5/3} dz \int_0^z \frac{x^2 dx}{(1+x^2)^6} - 2^{-1/3} \Gamma(2/3) \int_0^\infty \frac{z^{13/3} dz}{(1+z^2)^6}.$$

Опуская громоздкие вычисления для π , σ -компонент окончательно получаем:

$$W_\pi = \frac{103 \cdot \sqrt{3} \Gamma(2/3)}{2^{7/3} \cdot \sin(\frac{2\pi}{3})} \cdot \frac{11}{81} W_0 \alpha^{-4/3}, \quad (15)$$

$$W_\sigma = \frac{103 \cdot \sqrt{3} \Gamma(2/3)}{2^{7/3} \cdot \sin(\frac{2\pi}{3})} \cdot \frac{17}{81} W_0 \alpha^{-4/3} \quad (16)$$

Тогда полная мощность излучения будет определяться выражением:

$$W = \frac{2884 \cdot \sqrt{3} \Gamma(2/3)}{3^{7/3} \cdot 81 \sin(\frac{2\pi}{3})} \cdot \frac{ce^2}{R^{2/3}} \cdot a^{-4/3} \quad (17)$$

При $\beta \ll 1$ из (6) следует

$$W = \frac{2048\pi^2 ce^2}{3R^4} \cdot a^2 \cdot \beta^2 \quad (18)$$

То есть излучение подавлено по сравнению с излучением точечного заряда, у которого мощность на первой гармонике убывает пропорционально β^4 .

Поправку на размер получаем в результате разложения формфактора при малом $b = \frac{eNa}{mc^2} \cdot (1 - \beta^2)^{1/2}$:

$$k(\kappa) \approx -32\pi v^2 b^2 \quad (19)$$

Используя выражение для мощности излучения [7]:

$$W = W_0 L, \quad L = \sum_{v=1}^{\infty} k^2(\kappa) \cdot f(v, b), \quad (20)$$

$$\text{где функции } f(v, b) = 3\beta^{-2}(1 - \beta^2) \cdot v \left\{ \beta I'_{2v}(2v\beta) - v(1 - \beta^2) \int_0^1 I_{2v}(2v\beta x) dx \right\}, \quad (21)$$

описывают спектральное распределение излучения точечного заряда, I_{2v} , I'_{2v} - функция Бесселя и ее производная;

и разложение [11]:

$$\sum_{v=1}^{\infty} (\pm 1)^v \cdot v^{2n} I_v(vz) = \frac{(-1)^n}{2} \cdot \left[\frac{d^{2n}}{da^{2n}} (1 - z \cos b)^{-1} \right] \Big|_a = \frac{(\pi \pm \pi)}{2}, \quad a = b - z \sin b,$$

путем последовательного дифференцирования которого находим значения сумм:

$$\sum_{v=1}^{\infty} v^5 I_{2v}(2v\beta) = 4\beta(1 - \beta^2)^{-14} \left[1 + 7\beta^2 + 56\beta^4 + 116\beta^6 - 42\beta^8 - 182\beta^{10} + \right], \quad (22)$$

$$\sum_{v=1}^{\infty} v^6 \int_0^1 I_{2v}(2v\beta x) dx = 128\beta^2(1 - \beta^2)^{-9} \cdot [21 + 882\beta^2 + 3789\beta^4 + 2824\beta^6 + 324\beta^8] \quad (23)$$

Подставляя найденные значения сумм в (19), получаем:

$$W = \frac{4096\pi^2}{21(1-\beta^2)^{12}} W_0 b^4 \left[\begin{array}{l} 231 + 4889\beta^2 - 12432\beta^4 + 102068\beta^6 + 178924\beta^8 - 189546\beta^{10} + \\ + 19596\beta^{12} + 230330\beta^{14} - 62273\beta^{16} + 6481\beta^{18} + 2340\beta^{20} \end{array} \right] \quad (24)$$

Список использованной литературы

1. Базылев В.А., Жеваго Н.К. Излучения быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 270 с.
2. Тернов И.М., Михайлин В.В. Синхротронное излучение. М.: Энергоатомиздат, 1986. 296 с.
3. Барышевский В.Г. Каналирование, излучение и реакция в кристаллах при высоких энергиях. Минск: БГУ, 1982. 256 с.
4. Кумахов М.А. Излучение каналированных частиц в кристаллах. М.: Энергоатомиздат, 1986. 161 с.
5. Никитин М.М., Эпп В.Я. Ондюляторное излучение. М.: Энергоатомиздат, 1988. 152 с.
6. Bedanokov R.A., Flesher G.I. Synchrotron radiation of charge evenly distributed throughout a ball volume // Russian Physics Journal. 1991. V. 34. № 9. P. 774-777.
7. Беданок Р.А., Флешер Г.И. Синхротронное излучение системы, обладающей сферической симметрией// Известия высших учебных заведений. Физика. 1993. Т. 36. № 9. С. 12-15.
8. Багров В.Г., Беданок Р.А., Флешер Г.И. О синхротронном излучении пространственно распределенных зарядов// Известия высших учебных заведений. Физика. 1993. Т. 36. № 1. С.23-25.
9. Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1988. 512 с.
10. Беданок Р.А., Флешер Г.И. Синхротронное излучение заряда, равномерно распределенного по объему шара// Известия высших учебных заведений. Физика. 1991. Т. 34. № 9. С. 40-42.
11. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Специальные функции. М.: Наука, 1983. 752 с.

УДК 544.63/546.82

ББК 24.57

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНА В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ЕГО ХЛОРИДОВ

¹Баешова А.К., ²Баешов А., ¹Жұмабай Ф.М., ¹Турлыбекова М.Н., ²Лепесов К.К.

¹НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов анализа (Казахстан, г. Алма-Ата)

²Казахско-Русский Международный университет (Казахстан, г. Актобе)

Аннотация: Изучено электрохимическое поведение титана в солянокислой среде методами снятия потенциодинамических поляризационных кривых и методом электролиза при поляризации переменным током промышленной частоты. Установлено, что в анодном полупериоде переменного тока титан растворяется с образованием ионов титана (III) при комнатной температуре. Изучено влияние плотности тока, концентрации электролита и температуры раствора на выход по току растворения титана. Результаты экспериментов использованы для получения хлоридов трех- и четырехвалентного титана, которые находят широкое применение в различных отраслях техники и промышленности. Способы осуществляются при комнатной температуре и могут представлять интерес для технологии получения соединений титана.

Ключевые слова: титан, растворение, соляная кислота, анодный полупериод, выход по току, хлориды

Химия и электрохимия титана постоянно интересуют исследователей и технологов. Титан имеет отрицательный потенциал и должен бы растворяться в разбавленных кислотах с выделением водорода. Однако поведение его в кислотах предопределяется состоянием его поверхности: оксидная пленка смещает потенциал в сторону положительных значений. Например, в 0,5 М растворе серной кислоты или в 1,0 М растворе хлористоводородной кислоты потенциал титана равен потенциалу благородного металла (+0,26 В). В этой связи титан не растворяется в фосфорной кислоте и в разбавленных серной и соляной кислотах. В концентрированных соляной и серной кислотах титан растворяется с очень низкой скоростью с образованием ионов титана (III). В азотной кислоте на титане образуется защитная пленка и металл пассивируется, он не растворяется в смесях концентрированных кислот: серной и азотной, соляной и азотной [1].

Электрохимические и коррозионные свойства титана в основном зависят от условий поляризации. Однако известно, что и без анодной поляризации поверхность титана является сильно окисленной [2]. Состав оксидных пленок, образующихся на воздухе в обычных условиях, в основном отвечают формуле TiO с некоторым избытком кислорода. При анодной поляризации в нейтральных, слабокислых, щелочных и окислительных средах при потенциалах до +2В на поверхности титана формируются пленки из смешанных оксидов Ti_2O_3 - TiO_2 , при этом преобладают оксиды состава: Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} . При анодной поляризации потенциал титана сразу же смещается в положительную сторону и титан пассивируется [3]. В статье [4] рассматривается процесс образования оксидных слоев на титановых стержнях в растворах соляной кислоты путем измерения потенциала и импеданса электрода в зависимости от времени. Разрушение оксидной пленки было заметно в местах углубления в интервале потенциалов 11,5 до 14,5 В и на этих участках происходило растворение титана. Такое свойство титана использовано в более современных исследованиях [5] для обработки титановых электродов травлением в соляной кислоте с целью формирования на поверхности титана слоя с повышенной реакционной способностью при создании модифицированных титановых электродов для накопителей энергии. Как видно, оксидные слои в зависимости от толщины и других свойств, представляют интерес для создателей накопителей энергии. С другой стороны, металлический титан широко применяется как конструкционный материал, благодаря своей коррозионной стойкости,

прочности и долговечности, и из него изготавливается очень много изделий. При изготовлении деталей образуются стружки, лом титана, которые в настоящее время практически не перерабатываются. В этой связи необходимо изыскивать способы растворения металлического титана в водных растворах с последующим синтезом его соединений, которые находят широкое применение. Например, $TiCl_4$ используют для получения титана, оксида титана, катализаторов и как дымообразователь. Также применяется: в производстве губчатого титана; в производстве титановых белил; в качестве катализатора в химической промышленности [6]. Хлорид титана (III) применяют в качестве компонента катализатора Циглера — Натта и как реагент в органическом синтезе [7,8], а также как восстановитель в химических реакциях.

Существующие способы получения хлоридов титана сопряжены с большими трудностями. Например, тетрахлорид титана можно получить взаимодействием диоксида титана с хлором в присутствии восстановителя (углерода): для получения $TiCl_4$ высокой чистоты используют ректификацию и адсорбцию примесей на силикагеле. В промышленности хлорид титана (IV) производится в процессе хлорирования обработкой титановой руды хлором. Реакция ильменита ($FeTiO_3$) с хлором и углеродом (в виде кокса) происходит при температуре $900^\circ C$: полученный тетрахлорид титана очищают фильтрованием, гидролизом, восстановлением медью, алюминием или сероводородом.

Хлорид титана (III) получают растворением металлического титана в концентрированной горячей соляной кислоте; растворением хлорида титана (II) в разбавленной соляной кислоте; восстановлением хлорида титана (IV) водородом при высоких температурах; восстановлением хлорида титана (IV) титаном или электролизом.

Целью нашей работы является разработка способа растворения металлического титана, представленного отходами в виде лома, стружек, кусков, т.е. вторичного материала в водных растворах хлористоводородной кислоты с целью получения хлоридов титана.

Методика эксперимента

В проведении экспериментов применены метод снятия поляризационных кривых и метод электролиза при поляризации переменным током. Потенциодинамические поляризационные кривые получены на потенциостате «AutolabPGSTAT 302N» с использованием термостатируемой трехэлектродной ячейки. Электродные пространства разделены мембраной. Поляризационные кривые записывались при помощи программы IPC2000, установленной на персональном компьютере. Рабочим электродом служила торцовая часть титановой проволоки диаметром 3 мм, в качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку. Электроды перед опытами зачищали шлифовальной бумагой, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и еще раз полировали плотной фильтрованной бумагой. Электродом сравнения является хлорсеребряный электрод.

Электролиз проводили под действием переменного тока промышленной частоты в стеклянном сосуде в водных растворах хлористоводородной кислоты с двумя титановыми электродами с одинаковой площадью поверхности. Результаты электролиза контролировали расчетом выхода по току растворения титановых электродов на анодный полупериод переменного тока. В расчетах учитывалось, что процесс протекает с образованием трехвалентных ионов. Принципиальная схема установки для проведения электролиза изображена на рисунке 1.

Установка состоит из электролизера (А) и электролизера (Б), источников постоянного и переменного тока, электролита (3), источника тока. В электролизер (А) установлены два титановых электрода (1). Источником переменного тока служил ЛАТР, величина тока измеряется амперметром (laboratoryA-meter E538). В качестве электродов использованы прямоугольные пластины из титана марки ВТ-1. Электролитом служил раствор хлористоводородной кислоты. Перед экспериментами титановые электроды зачищали наждачной бумагой, промывали водой и обрабатывали спиртом. После электролиза

определяли убыль массы электродов путем взвешивания. Для второго электролизера (Б) источником тока служил выпрямитель, в качестве электродов был использован графит. Электродные пространства разделены анионитовой мембраной МА 40.

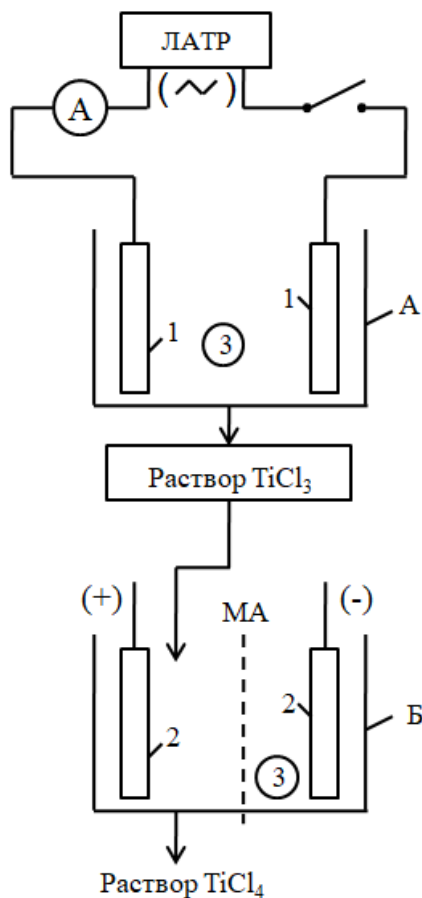


Рис. 1. Принципиальная схема установки для получения хлоридов трехвалентного и четырехвалентного титана: А – первый электролизер; Б-второй электролизер; 1- титановые электроды; 2-графитовые электроды; 3- раствор хлористоводородной кислоты; МА – анионитовая мембрана

Результаты и обсуждение

Для прогнозирования процесса растворения титана при поляризации переменным током были сняты циклические поляризационные кривые. Полагаем, что поляризационные кривые, снятые в циклическом режиме, в определенной мере, могут имитировать процессы, протекающие при поляризации переменным током, так как в том, и в другом случае происходит изменение направления тока. Циклические поляризационные кривые титанового электрода, полученные в 1М НСl показывают, что при 25°C незначительное растворение титана начинается при потенциале +200 мВ, ток достигает величины 0,085 мА при +450 мВ и далее растворение идет через транспассивное состояние. Выделение газов на электроде не происходит. Начиная с +1500 мВ происходит едва заметное увеличение анодного тока. При смещении потенциала от +2000 мВ в направлении катода анодный ток постепенно уменьшается до нуля. Начиная с -300 мВ происходит восстановление оксидной пленки, о чем свидетельствует малозаметная катодная волна. В дальнейшем наблюдается смещение потенциала в отрицательную сторону до -1200 мВ, при этом выделяется водород. В момент выделения водорода образуется гидрид титана, окисление которого отражается незначительным увеличением анодного тока.

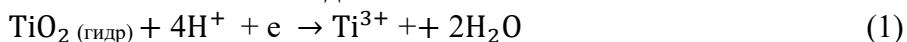
На анодно-катодных поляризационных кривых снятых при 65°C в 1М НСl и при 25°C в

4М HCl наблюдаются аналогичные явления, но все процессы незначительно интенсифицируются, а при 65°C в анодном цикле происходит интенсивное выделение газа.

Далее нами исследован процесс растворения титановых электродов в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током. Получены зависимости выхода по току растворения титана от различных параметров.

Как видно из рисунка 2 с повышением концентрации соляной кислоты выход по току (ВТ) растворения титановых электродов с образованием хлорида титана (III) увеличивается. Результаты исследования показывают, что при концентрации соляной кислоты, равной 50 г/л, ВТ растворения титана составляет всего 9,9%. При 200 г/л - 65,2%, а при 300 г/л -34,1%.

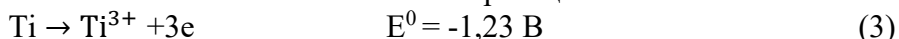
Растворение титана при поляризации промышленным переменным током можно объяснить следующим образом: в катодном полупериоде переменного тока на титановых электродах протекает реакция восстановления оксидных пленок :



а также реакция восстановления ионов водорода:



В анодном полупериоде переменного тока титан окисляется по реакции:



Также при этом имеется вероятность окисления поверхности титанового электрода с образованием оксидных пленок:



Возможность протекания реакции (4) зависит от pH раствора и от плотности тока на электроде.

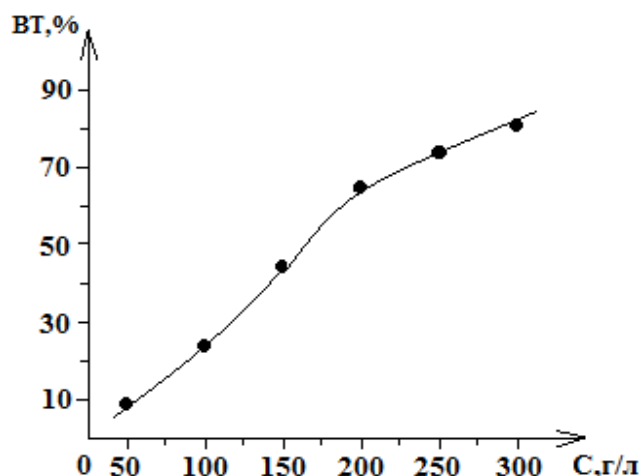


Рис.2. Влияние концентрации соляной кислоты на выход по току растворения титанового электрода при $i_{\text{Ti}}=1600 \text{ А/м}^2$, $\tau=0,5 \text{ час}$

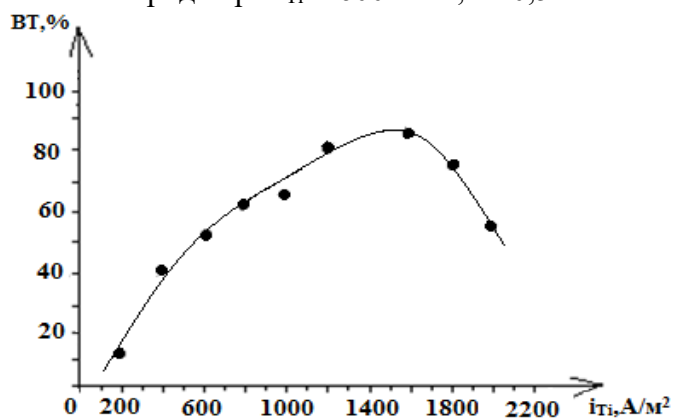


Рис.3. Влияние плотности тока на выход по току растворения титанового электрода при $\text{C}(\text{HCl})=300 \text{ г/л}$, $\tau=0,5 \text{ час}$

При электролизе в результате протекания реакции (3) в растворе будет формироваться хлорид трехвалентного титана, о чем свидетельствует красивый фиолетовый цвет раствора.

Изучено влияние плотности тока на титановых электродах на выход по току их растворения. Как видно из рисунка 3 сначала с повышением плотности тока на титановых электродах ВТ растворения электродов повышается и при плотности тока 1600 А/м² достигает максимальной величины и становится равной 84,1%. При дальнейшем повышении плотности тока наблюдается снижение ВТ растворения титана. Например, при плотности тока 2000 А/м² ВТ равен 55,6%. Это по всей вероятности связано с протеканием реакции (4) в анодном полупериоде. Как показали результаты исследований (рис.4), с повышением температуры раствора резко повышается ВТ растворения титановых электродов. При температуре 60⁰С кажущийся ВТ превышает 100%. Очевидно, что завышенное значение ВТ связано с протеканием сопряженного химического растворения титана:

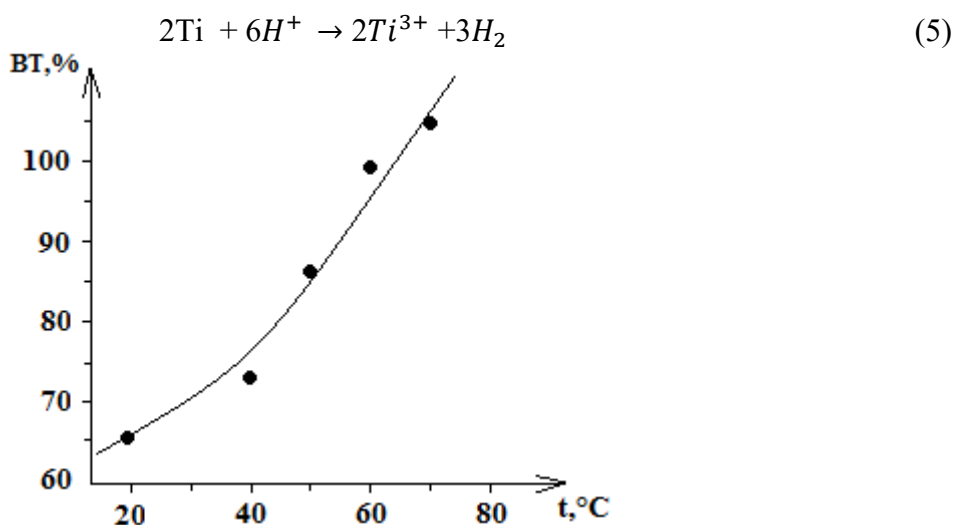


Рис.4 – Влияние температуры на выход по току растворения титанового электрода при С(НСl)= 200 г/л, $i_{\text{Ti}}=1600 \text{ А/м}^2$, $\tau= 0,5 \text{ час}$

Далее нами исследован процесс анодного окисления трехвалентных ионов титана до четырехвалентного состояния с целью получения хлорида четырехвалентного титана. Эти эксперименты были проведены в электролизере Б на установке, приведенной на рисунке 1. Раствор трехвалентного титана, полученный в электролизере А подавали в анодное пространство электролизера Б. Окисление проводили при различных плотностях тока. В таблице приведена зависимость ВТ окисления трехвалентного титана от плотности тока.

Таблица

$i, \text{ А/м}^2$	0	50	100	200	350
ВТ, %	0	98,1	89,1	81,9	80,4

Как видно из таблицы, с повышением плотности тока на аноде ВТ окисления ионов титана (III) уменьшается. В результате проведенных исследований мы предлагаем способ получения хлорида четырехвалентного титана из хлорида трехвалентного титана методом электролиза под действием постоянного тока при анодной плотности тока на графитовом электроде 200 А/м² до полного исчезновения фиолетовой окраски раствора. Об окончании процесса окисления трехвалентных ионов титана можно также судить по величине «red-ox» потенциала раствора.

Таким образом, нами впервые показана возможность образования трех- и четырехвалентных ионов титана в результате растворения металлического титана (в виде лома, стружек и т.д.) при поляризации переменным током промышленной частоты и при

анодной поляризации. Новизна получения хлоридов трех- и четырехвалентного титана защищена патентами РК [9,10].

Список использованной литературы

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II. Под ред. чл.-корр. АН СССР К.А.Большакова. Издание 2-е, перераб. и доп. М.: «Высшая школа». 1976. 360 с.
2. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М., Кушнеров М.Я. Зав. лаб. 1960, Т.26. № 3.
3. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия. 1977. 264 с.
4. M.W. Breiter Galvanostatic studies of passivity and breakdown of passivity of titanium in hydrochloric acid solutions // *Electrochimica Acta*. 1970. V.15. Issue 7. P.1195-1200.
5. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Бурте Э.П., Слепцов В.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Викулова М.А., Никитина Н.В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т.17. № 4. С.225-234.
6. *Фёдоров П. И.* Титана хлориды // *Химическая энциклопедия* : в 5 т. / Гл. ред. Н. С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. 639 с.
7. *Химическая энциклопедия* / Редкол.: Кнулянец И.Л. и др. М.: Советская энциклопедия, 1995. Т. 4. 639 с.
8. *Справочник химика* / Редкол.: Никольский Б.П. и др. 3-е изд., испр. Л.: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
9. Бешов А., Бешова А.К., Сарбаева Г.Т. Способ получения хлорида титана (III). Предварительный патент РК № 7766. БИ № 7.1999
10. Бешов А., Бешова А.К., Сарбаева Г.Т., Иванов Н.С., Абижанова Д.А. Способ получения хлорида титана (IV). Инновационный патент РК № 22762. Б.И. № 8.2010.

УДК 544.6
ББК 24.57

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КЭП Zn-ГРАФИТ ИЗ КИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ELECTRODEPOSITION OF A CEC Zn-GRAPHITE FROM ACID ELECTROLYTE

Джумиева А.С.¹, Почкина С.Ю.², Ченцова Е.В.¹, Соловьева Н.Д.²
Djumieva A.S.¹, Pochkina S.Yu.², Chentsova E.V.¹, Solov'yova N. D.²

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»
(Россия, г. Саратов)

² Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (Россия, г. Энгельс)

¹ Yuri Gagarin Saratov State Technical University (Russia, Saratov)

² Engels Technological Institute (branch) of the Yuri Gagarin Saratov State Technical University
(Russia, Engels)

Аннотация: Изучена кинетика электроосаждения Zn и КЭП на основе цинка с добавкой графита из кислого электролита, содержащего аспарагиновую кислоту, в потенциостатическом режиме поляризации. Установлено, что в присутствии дисперсной фазы скорость процесса увеличивается, механизм зародышеобразования сохраняется, формируются мелкокристаллические осадки.

Abstract: The kinetics of electrodeposition of Zn and CEC based on zinc with the addition of graphite from an acidic electrolyte containing aspartic acid in a potentiostatic polarization mode has been studied. It was found that in the presence of a dispersed phase, the rate of the process increases, the mechanism of nucleation is preserved, and fine-crystalline coatings are formed.

Ключевые слова: цинковое покрытие, композиционное покрытие, аспарагиновая кислота, графит, кинетика, адсорбция, зародышеобразование, морфология.

Key words: zinc coating, composite coating, aspartic acid, graphite, kinetics, adsorption, nucleation, morphology.

Введение

Широкое использование цинковых покрытий требует постоянного внимания к повышению качества выпускаемой продукции, экологичности производства. Решение данных вопросов осуществляется путем подбора состава электролита, режима электролиза [1-4]. Положительную роль в изменении физико-химических и механических свойств формирующегося покрытия может оказать включение в металлическую матрицу неметаллической фазы, т.е. электроосаждение КЭП [5]. В целях повышения экологичности и экономичности процесса цинкования, при подборе состава электролита целесообразно отдавать предпочтение компонентам раствора, которые способны выполнять несколько функций. К числу таких компонентов относятся аминокислоты, обладающие буферными и комплексообразующими свойствами [3,6]. Примером может служить аспарагиновая кислота (Asp) [6]. Способность Asp к комплексообразованию и к адсорбционному взаимодействию с поверхностью зависит от ее концентрации в водном растворе. Наиболее выражены указанные свойства при концентрации менее 35 г/л, когда ее молекулы не образуют замкнутую конфигурацию [6].

Исходя из сказанного, представляло интерес изучить кинетику электроосаждения Zn и КЭП на основе цинка с добавкой графита из кислого электролита, содержащего аспарагиновую кислоту.

Методика эксперимента

Электроосаждение цинка и КЭП на основе цинка проводилось на сталь Ст 45 (ГОСТ 1577-93) из электролитов состава: состав 1 – ZnSO₄ 0,25 М + Na₂SO₄ 0,5 М + HOOCCHNH₂CH₂COOH (Asp) X М; состав 2 – ZnSO₄ 0,25 М + Na₂SO₄ 0,5 М + Asp X' М + графит Y г/л, где X от 0,008 М до 0,113 М; X' - 0,015 М, 0,075 М; Y – 2 г/л, 4 г/л. В качестве

анода использовался цинковый электрод (ЦО). Измерение потенциала рабочего электрода проводилось относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Поверхность рабочего электрода (катода) предварительно обрабатывалась механически (наждачной бумагой ГОСТ 15АМ50ВМ-76), обезжиривалась в щелочном растворе, травилась химически в 10 % растворе HCl. Электроосаждение Zn и КЭП на основе Zn проводилось в потенциостатическом режиме при потенциалах -1,05 В, -1,15 В, -1,20 В на потенциостате P8-S при $t = 22 \pm 2$ °С. При электроосаждении КЭП в качестве дисперсной фазы использовался сферический графит [7]. Латеральные размеры частиц сферического графита по данным DLS составляет 0,4-0,5 мкм, толщина – по данным PСA менее 1 нм. Электроосаждение проводилось при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Морфологический анализ покрытия проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа Explorer со встроенным энергодисперсионным анализатором (ASPEX, США). Состав электроосажденного покрытия определялся на инфракрасном спектрофотометре марки IR Tracer-100. Оценка воспроизводимости экспериментальных результатов проводилась с помощью критерия Кохрена.

Результаты и обсуждение

Изучение физико-химических свойств и процессов комплексообразования в исследуемых кислых растворах с аспарагиновой кислотой позволили установить, что возможно образование комплексов ионов цинка с Asp с координационным числом $n = 1$ [7]. Следовательно, в процессе формирования Zn покрытия и КЭП могут принимать участие как простые (гидратированные), так и комплексные ионы цинка. Введение в электролит углеродного материала, обладающего сорбционными свойствами, может повлиять на кинетику процесса.

Установлено, что при электроосаждении Zn покрытия и КЭП Zn + сферический графит в потенциостатическом режиме скорость процесса возрастает с повышением электроотрицательности потенциала до -1,2 В, с увеличением содержания аспарагиновой кислоты до 0,075 моль/л и с введением в состав электролита углеродного материала. Влияние концентрации Asp может быть связано с повышением кислотности раствора: при $C_{Asp} = 0,015$ моль/л рН 3,44, при $C_{Asp} = 0,015$ моль/л рН 3,44, при $C_{Asp} = 0,075$ моль/л рН 3,10. В результате возрастает скорость выделения водорода и соответственно растет суммарная катодная плотность тока. Сферический графит в электролите способен адсорбировать на своей поверхности электроактивные ионы как простые (Zn^{2+}), так и комплексные и доставлять их к поверхности катода как под действием электрического поля, так и за счет перемешивания электролита. При электровосстановлении на поверхности электрода могут находиться ионы цинка гидратированные, комплексные ионы цинка, аспарагиновая кислота, частицы сферического графита с адсорбированными ионами, ионы водорода. Об адсорбции Asp кислоты и включении ее в состав осадка свидетельствуют результаты инфракрасной спектроскопии, показавшие наличие группы NH_2 , $COOH$, $C=O$ в цинковом покрытии. Обработка исходных потенциостатических кривых в координатах $i-\sqrt{t}$, $\ln i-t$ позволила с

помощью уравнения
$$\Gamma_E = \frac{i_{(0)}}{n \cdot F \left(\frac{\Delta \ln i}{\Delta t} \right)}$$
, где $i_{(0)}$ – начальный ток при $t = 0$, рассчитать

величину адсорбции Γ_E . Результаты расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Величины Γ_E при электроосаждении Zn и КЭП Zn + сферический графит из растворов изучаемых составов, потенциале $-1,2$ В, температуре электролитов $22 \pm 2^\circ$ С

Состав электролита	Γ_E , моль/см ²
ZnSO ₄ 0,25M + Na ₂ SO ₄ 0,5M + Asp 0,015 M	$1,02 \cdot 10^{-6}$
ZnSO ₄ 0,25M + Na ₂ SO ₄ 0,5M + Asp 0,075 M	$1,71 \cdot 10^{-6}$
ZnSO ₄ 0,25M + Na ₂ SO ₄ 0,5M + Asp 0,015 M + C 2 г/л	$3,54 \cdot 10^{-6}$
ZnSO ₄ 0,25M + Na ₂ SO ₄ 0,5M + Asp 0,015 M + C 4 г/л	$6,0 \cdot 10^{-6}$
ZnSO ₄ 0,25M + Na ₂ SO ₄ 0,5M + Asp 0,075 M + C 2 г/л	$0,39 \cdot 10^{-6}$
ZnSO ₄ 0,25M + Na ₂ SO ₄ 0,5M + Asp 0,075 M + C 4 г/л	$0,44 \cdot 10^{-6}$

Установлено влияние сферического графита на величину адсорбции: больший эффект наблюдается при меньшем содержании Asp. С повышением ее концентрации в результате конкурирующих процессов влияние сферического графита снижается.

Изучался механизм зародышеобразования при электроосаждении Zn и КЭП из изучаемых растворов при использовании подхода, представленного в работе [9], согласно которому анализировался коэффициент α уравнения $lgt = \text{const} + \alpha lgt$. Установлено, что величина α лежит в пределах $0,09 \div 0,14$ при электроосаждении цинка и в пределах $0,05 \div 0,18$ при электроосаждении КЭП. Полученные результаты свидетельствуют, что формирование осадка проходит по механизму мгновенной двумерной нуклеации.

Морфология формирующегося осадка меняется при включении в покрытие сферического графита: она становится более плотноупакованной, мелкозернистой (рис. 1).

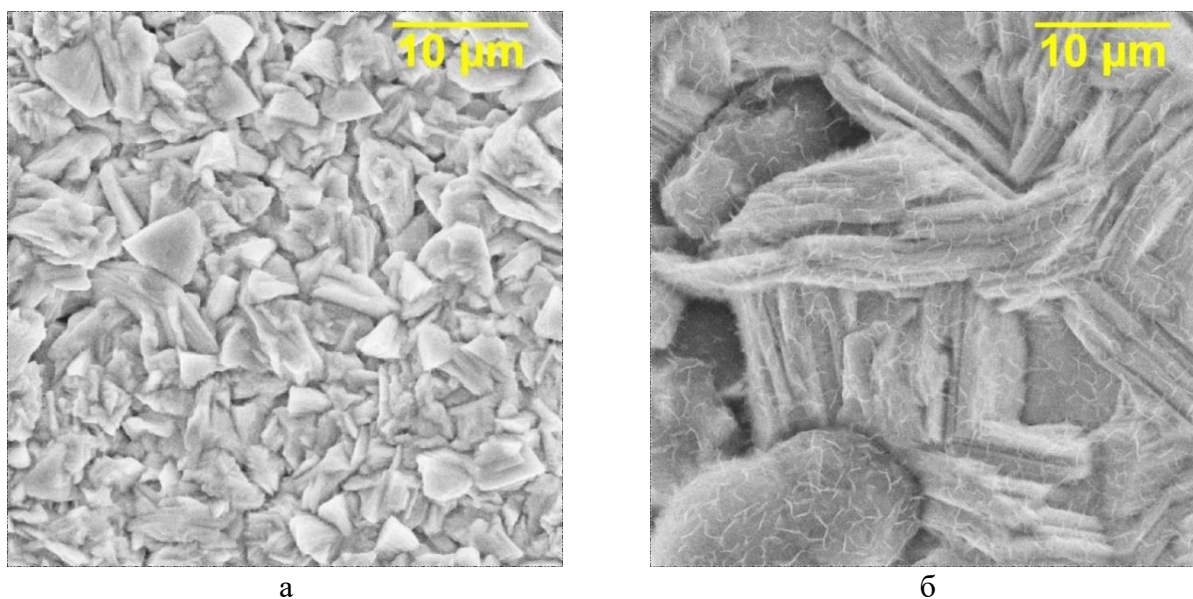


Рис. 1. Электронные микрофотографии: а - Zn покрытия, осажденного из электролита состава ZnSO₄ 0,25 M + Na₂SO₄ 0,5 M + Asp 0,015 M; б - КЭП, осажденного из электролита состава ZnSO₄ 0,25 M + Na₂SO₄ 0,5 M + Asp 0,015 M + сфер. графит 0,33 M.

Потенциостатической режим при $E = -1,2$ В. Увеличение 5000 раз.

Заключение

Проведенные исследования показали, что механизм зародышеобразования при нанесении КЭП на основе Zn из электролитов изучаемого состава аналогичен механизму цинкования из данных растворов. При электроосаждении КЭП Zn + сферический графит формируются более мелкокристаллические, плотноупакованные осадки, что способно обеспечить большую защитную способность покрытия.

Список использованной литературы

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология / Под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус. 2008. 252 с.
2. Горвая Е.Ю. Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка из щелочного электролита / Е.Ю. Горвая, И.Г. Бобрикова, В.Н. Селиванов и др. // Вектор науки ТГУ. 2013. №1. С.36-38.
3. Березин Н.Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография / Н.Б. Березин [и др.]. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 276 с.
4. Ялымова Т.Ю. Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ/ Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева// Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 28-33.
5. Целуйкин В.Н. О получении и свойствах композиционных электрохимических покрытий на основе сплава никель-хром / В.Н. Целуйкин, А.В. Яковлев, В.В. Краснов и др. // Химия биологических активных веществ. 2019. С. 422-423.
6. Луговицкая, Т.Н. Физико-химические свойства водных растворов L-аспарагиновой кислоты с добавкой хитозана/ Т.Н. Луговицкая, А.Б. Шиповская // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, В. 4. С. 650 – 655
7. Юдина Т.Ф. Исследование процесса сфероидизации природных графитов/ Т.Ф. Юдина, В.Н. Блинчев и др.// Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2018. Т.61, № 9-10. С. 48-52.
8. Джумиева А.С. Процессы комплексообразования в сернокислых электролитах цинкования с добавкой аспарагиновой кислоты / А.С. Джумиева, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева // Сборник статей I международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы современной науки, технологии и оборудования». Энгельс, 23-24 ноября 2020 года. С. 167-170.
9. Теория и практика электроосаждения металлов [Электронный ресурс] / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари; пер. с англ. - Эл. изд. - Электрон. текстовые дан. файл pdf: 441 с. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

УДК 544.63
ББК 24.57

**СОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В РАСТВОРАХ
НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
SORPTION PHENOMENA ON THE SURFACE OF STEEL IN SOLUTIONS OF
NITRILOTRIMETHYL PHOSPHONIC ACID**

Махина В.С., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
Makhina V.S., Serov A.N., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия, г. Москва)
Mendeleev University of Chemical Technology (Russia, Moscow)*

Аннотация: Изучено поведение углеродистой стали в растворах, содержащих компоненты щелочного бесцианидного электролита бронзирования. Показано, что процесс контактного выделения меди ингибируется за счет формирования на стальной поверхности пассивирующей пленки. Образование пленки обусловлено взаимодействием железа с комплексом двухвалентной меди и нитрилотриметилофосфоновой кислоты. Установлено, что в состав пленки входят соединения одно- и двухвалентной меди.

Abstract: Corrosion behavior of plain steel in alkaline copper-containing solutions was studied. Cementation of steel is inhibited by formation of the passive film on the steel surface. Formation of the film is due to the reacting steel and complex of divalent copper complex with AMTP.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, НТФ, адсорбция, ингибирование контактного выделения меди
Keywords: impedance spectroscopy, ATMP, adsorbtion, steel cementation inhibition

Введение

При нанесении медных и медьсодержащих гальванических покрытий на стальную основу существует опасность контактного осаждения меди при погружении детали в электролит до наложения катодной поляризации. Выделяющаяся контактно медь отрицательно влияет на адгезию осаждаемого покрытия, ухудшая его сцепление со стальной основой. Кроме того, при контактном обмене электролит загрязняется ионами железа, что может отрицательно сказаться на работе электролита, особенно если речь идет об электроосаждении сплавов.

Наиболее распространенным способом решения проблемы контактного обмена в электролитах для осаждения меди и ее сплавов является связывание ионов меди в комплексные соединения [1, 2, 3]. Тем не менее при эксплуатации распространенных в промышленности щелочных бесцианидных электролитов меднения рекомендуется загрузка деталей в электролит под током, что указывает на недостаточную прочность комплексов для предотвращения контактного выделения меди на стальной поверхности [4].

При разработке щелочного бесцианидного электролита бронзирования на основе нитрилотриметилофосфоновой кислоты (НТФ) было отмечено, что на поверхности стального электрода контактное выделение меди не наблюдается даже при длительной выдержке стали в электролите, хотя в соответствии с литературными данными о константах нестойкости [5] такое выделение возможно.

Данная работа посвящена изучению механизма ингибирования процесса контактного восстановления меди на поверхности стали в растворах, содержащих компоненты бесцианидного электролита бронзирования.

Методика экспериментов

Исследования проводились в растворах следующего состава:

Раствор 1: 0,25М НТФ, pH 10;

Раствор 2: 0,25М НТФ + 0,11М CuSO₄·5H₂O, pH 10.

Для приготовления растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.».

Эксперименты выполнялись при температуре растворов 20 и 55°C. Измерения проводились без перемешивания раствора, а также при перемешивании магнитной мешалкой при частоте 700 об/мин.

В качестве рабочего электрода использовался образец из углеродистой стали марки 08пс площадью 1 см². Непосредственно перед проведением эксперимента стальной образец шлифовали абразивной бумагой Р-1000 и полировали пастой ГОИ, после чего обезжиривали венской известью и активировали в 5%-ном растворе серной кислоты. После каждой операции подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой.

Для проведения импедансометрических исследований использовали потенциостатический комплекс IPC-Pro MF с блоком FRA-2 (Россия). Измерения выполнялись с использованием термостатированной трёхэлектродной ячейки объемом 250 мл. В качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод, а вспомогательным электродом служил платиновый анод площадью 3 см².

Частотные зависимости импеданса получали в потенциостатическом режиме при потенциалах открытой цепи с наложением гармонического сигнала амплитудой 10мВ в частотном диапазоне 20 кГц – 0,13 Гц. Каждое измерение проводилось не менее двух раз.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

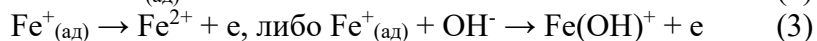
Для исследования процессов, протекающих на границе раздела фаз в электрохимических системах, широкое распространение получил метод спектроскопии электрохимического импеданса. Преимуществом данного метода является как возможность оценить коррозионную стойкость металла в условиях влияния различных факторов, так и получение информации о механизме реакций, протекающих на исследуемом металле.

В импедансной спектроскопии модуль импеданса, измеренный для наиболее низкой частоты (в данной работе 0,13 Гц) наиболее близок к поляризационному сопротивлению при постоянно-токовой поляризации. Следовательно, чем шире петля годографа по действительной оси, тем ниже скорость коррозионных процессов, протекающих на поверхности стального электрода.

На рис. 1 представлены диаграммы Найквиста, полученные в исследованных растворах. Самая низкая скорость коррозионных процессов и наибольшие затруднения при переносе заряда через границу раздела фаз наблюдаются в холодном растворе НТФ в отсутствие перемешивания (рис. 1А, кр. 1).

Согласно диаграммам Пурбе [6], железо в области рН 10 растворяется с образованием иона Fe²⁺ или иона FeOH⁺. В условиях коррозии с кислородной деполяризацией в щелочной среде возможно защелачивание приэлектродного слоя по реакции O₂ + 2H₂O + 4e → 4OH⁻ (1). Защелачивание может приводить к образованию на поверхности стали пленок гидроксида железа. Появление новой неэлектропроводной фазы на поверхности электрода вызывает рост поляризационного сопротивления в низкочастотной части диаграммы, что согласуется с появлением на годографе второй полуокружности в области низких частот (рис. 1А, кр1).

При перемешивании раствора радиус годографа уменьшается, что указывает на интенсификацию коррозионных процессов за счет увеличения скорости переноса заряда через приэлектродный слой (рис. 1А, кр.1'). Это, в свою очередь, связано с отводом растворенного железа вглубь раствора и облегчением формирования комплексов железа с НТФ. В низкочастотной области годографа, полученного в растворе 1 при перемешивании, формируется четко выраженная псевдоиндуктивная петля, что связано с протеканием электрохимических процессов через промежуточные стадии и адсорбционным равновесием на поверхности электрода продуктов этих реакций [7]. В исследуемом случае возможны, например, следующие стадии:



Таким образом при перемешивании происходит интенсивный отвод гидроксид-ионов, образующихся по реакции (1), от поверхности, что препятствует формированию пассивирующих гидроксидных пленок, как в растворе без перемешивания.

Характер годографов, полученных при нагревании (рис.1А, кр.2, 2') полностью идентичен годографу в холодном растворе при перемешивании, однако, нагрев раствора облегчает перенос заряда и увеличивает скорость коррозии стали в большей степени, чем перемешивание раствора. Перемешивание горячего раствора еще более интенсифицирует протекание описанных процессов, о чем свидетельствует уменьшение радиуса петли годографа (рис.1А, кр. 2').

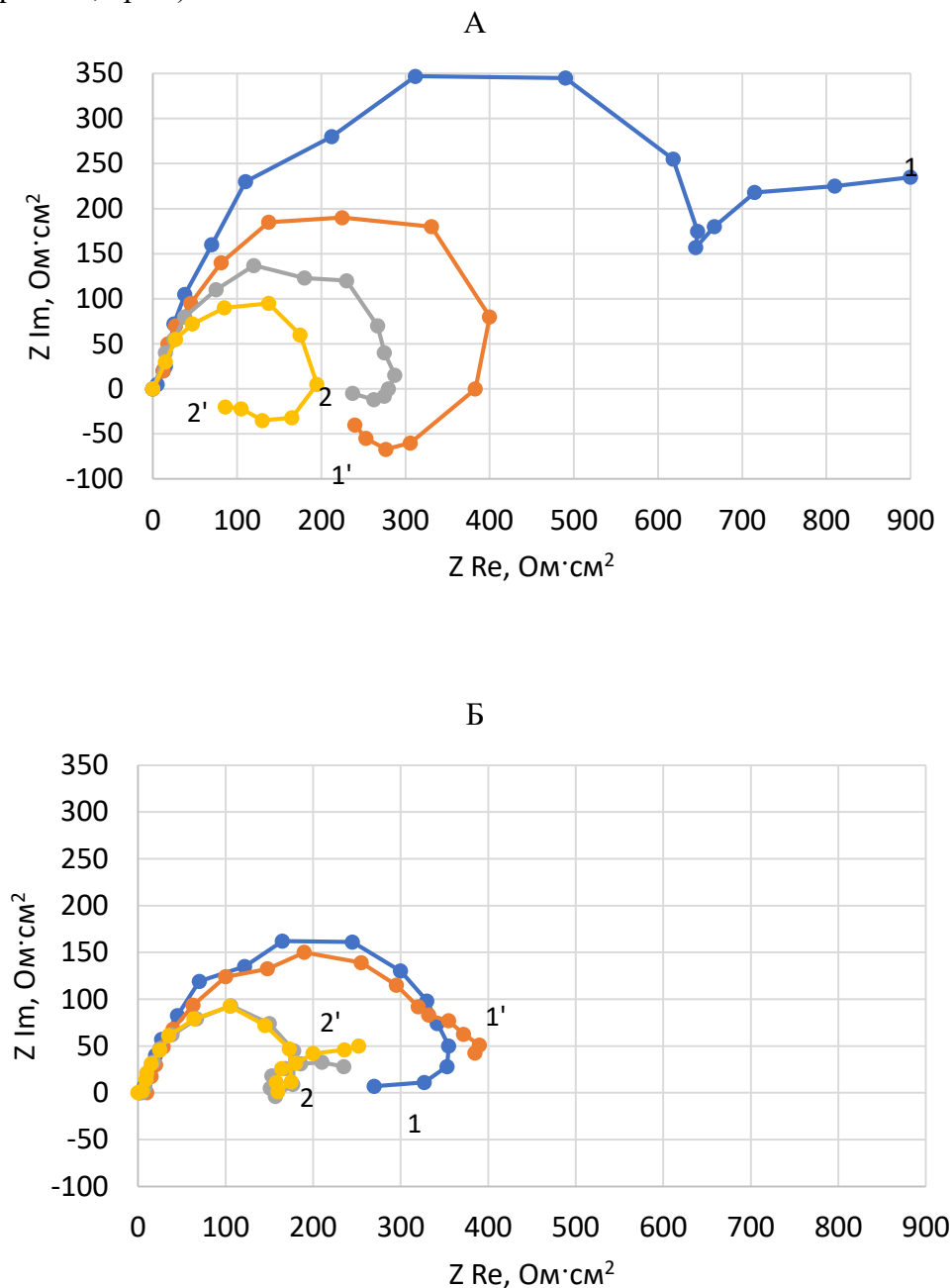
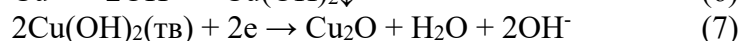
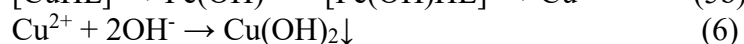
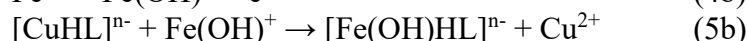
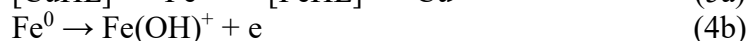
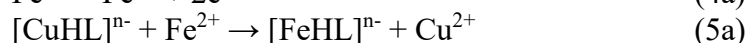


Рис.1. Диаграммы Найквиста: А – раствор 1; Б – раствор 2; 1, 1' – 20⁰С; 2, 2' – 55⁰С;
1, 2 – без перемешивания; 1', 2' – при перемешивании

Введение в раствор ионов меди значительно уменьшает радиус дуги годографов (рис.1Б), что указывает на ускорение коррозионных процессов в системе, при этом в горячем растворе это ускорение более существенно (рис.1Б, кр. 2, 2'). Следует отметить, что в

присутствии ионов меди перемешивание практически перестает оказывать заметное влияние на годографы, что объясняется отсутствием диффузионных ограничений по ионам меди в растворе. Основные отличия раствора 2 при разных температурах наблюдаются в низкочастотной области. На годографах, полученных в холодном растворе (рис.1Б, кр. 1, 1'), наблюдаются псевоиндуктивные петли, свидетельствующие об образовании адсорбционных слоев на поверхности стали. В горячем растворе низкочастотные петли трансформируются в т.н. неразрешенную вторую полуокружность, как и в холодном растворе без перемешивания (рис. 1А, кр. 1), что может свидетельствовать об изменении характера проводимости и формировании устойчивых пассивных пленок на поверхности электрода.

Наблюдаемые явления могут быть объяснены с учетом положений разработанных в [8, 9]. В соответствии с этими положениями в изучаемой системе могут протекать следующие реакции:



В пользу механизма формирования адсорбционных слоев, описанного уравнениями (4) – (7), свидетельствуют результаты РФЭС-анализа поверхностного слоя стального образца, выдержанного в растворе 2 при температуре 55⁰С в течение 15 минут, которые подтверждают наличие на поверхности образца соединений одно- и двухвалентной меди. Помимо соединений одно- и двухвалентной меди, XPS-спектры выявили на поверхности окисленные формы железа, фосфора и калия (табл.1). Это указывает на участие в формировании пассивных пленок на также молекул лиганда и продуктов растворения железа.

Таблица 2. Результаты РФЭС анализа

Элемент	Содержание, % ат.
Углерод	62,19
Кислород	27,43
Азот	3,33
Фосфор	0,77
Железо	4,08
Медь	1,48
Калий	0,73

Заключение:

1. Установлено, что ингибирование процесса контактного выделения меди обусловлено формированием на поверхности стали пассивирующих адсорбционных пленок
2. Показано, что формирование пассивирующих слоев связано с электрофильным замещением ионов меди ионами железа, образующимися в результате коррозии стали в растворе НТФ.
3. Установлено, что в состав пассивирующих слоев входят соединения одно- и двухвалентной меди, железо, фосфор, калий.

Список использованной литературы

1. Ing.W.Garhofer Gesellschaft m.b.H. 1220 Wien// Deposition of Cu, Sn, Zn coatings on metallic substraten, AT 514818B1, 15.10.2015

2. Одинокова И.В. Электроосаждение белой бронзы из триполифосфатно-пирофосфатного электролита: Диссертация на соискание ученой степени к.х.н.: 05.17.03. – Москва, 1996
3. Электролит для электролитического осаждения меди // пат. 2652328 Российская Федерация : МПК C25D3/38
4. Гальванотехника: Справ. изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М.: Metallurgia, 1987, 736 с.
5. Veronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, Bernard Serpaud, Claude Caultet. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters, Talanta. – France, 1996.
6. https://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf
7. Интерпретация импеданса с отрицательной емкостью и элементами постоянной фазы на железном электроде в слабокислых средах / Ёлкин В.В., Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Малеева М.А. // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, №2. – С. 147-158
8. Зинченко Г.В. Ингибирование коррозии стали композициями фосфонатов и окислителей: Диссертация на соискание ученой степени к.х.н.: 05.17.03. – Москва, 2006.
9. Corrosion protective performance of aminotrimethylene phosphonic acid-metal complex layers fabricated on the cold-rolled steel substrate via one-step assembly / Ru Yan, Wei He, Tianhua Zhai, Houyi Ma // Applied Surface Science. – Vol. 442, – 1 June 2018. – P. 264-274

СЕКЦИЯ «АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ»

**ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
ZINC PASSIVATION WITH OCTADECYLPHOSPHONIC ACID FOR PROTECTION
AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION**

Редькина Г.В., Графов О.Ю.

Redkina G.V., Grafov O.Yu.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (Россия, г. Москва)

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация: Комплексом коррозионных, электрохимических и физико-химических методов исследованы особенности пассивации цинка в растворе октадецилфосфоновой кислоты для защиты от атмосферной коррозии.

Abstract: The features of zinc passivation in a solution of octadecylphosphonic acid for protection against atmospheric corrosion have been investigated by a complex of corrosion, electrochemical and physicochemical methods.

Ключевые слова: коррозия цинка, алкилфосфоновые кислоты, пассивация, самоорганизация

Keywords: zinc corrosion, alkylphosphonic acids, passivity, self-assembly

Самоорганизация некоторых органических молекул на металлах и сплавах лежит в основе перспективного способа модификации их поверхности для придания необходимых свойств (противокоррозионных, антиобледенительных, самоочищающихся, адгезионных и др.) [1, 2]. Самоорганизующиеся монослои (СОМ) могут быть образованы органическими веществами, молекулы которых состоят из якорной и функциональной групп («хвоста»). Якорная группа отвечает за хемосорбцию молекулы, например, вследствие нуклеофильного замещения гидроксильной группы на поверхности металла. Строение функциональной группы определяет свойства модифицированной поверхности. Межмолекулярное взаимодействие, ориентация и упорядочивание молекул в СОМ способствуют его стабильности. Ярким представителем таких органических веществ являются алкилфосфоновые кислоты (АФ) и их производные, образующие плотные, высокоупорядоченные СОМ на поверхности многих металлов и их оксидов, в том числе и цинке. Наличие в составе молекул АФ двух -Р-ОН групп способствует их хемосорбции с образованием прочной координационной связи, в то время как углеводородные радикалы, самоорганизуясь, придают металлической поверхности гидрофобные свойства и обеспечивают надежный барьер для проникновения влаги и коррозионно-агрессивных ионов [2-5]. Эти особенности АФ наряду с низкой токсичностью делают их перспективными в качестве эффективных и экологичных ингибиторов коррозии цинка или его покрытий взамен токсичным соединениям Cr(VI). Несмотря на многочисленные работы, посвященные изучению структуры, физических свойств СОМ АФ, исследований эффективности ими ингибирования коррозии цинка или цинковых покрытий немного и в основном они касаются модификации поверхности оксида цинка.

Успешность практического применения АФ для ингибирования коррозии металлов, в т. ч. цинка и покрытий на его основе, во многом определяется стабильностью гидрофобных и защитных свойств образующихся в их присутствии слоев в условиях эксплуатации. Совокупность исследований модификации АФ поверхности металлов и сплавов показывают, что на устойчивость алкилфосфонатных пленок большое влияние оказывают условия их получения и строение молекулы АФ, например, длина углеводородного радикала, и

исходное состояние модифицируемой поверхности (наличие и состав оксидной пленки, морфология). С увеличением длины алкила в молекуле АФ ее ингибирующая эффективность по отношению ко многим металлам усиливается. По-видимому, это связано с усилением гидрофобности АФ, а, следовательно, ее поверхностной активности, и формированием менее дефектных, более стабильных и гидрофобных СОМ.

В настоящей работе исследованы особенности пассивации цинка в спиртовом растворе октадецилфосфоновой кислоты (ОДФК) для защиты от атмосферной коррозии. Изучено влияние условий обработки (состава раствора, температуры, продолжительности пассивации, гидродинамических условий) на гидрофобные, защитные свойства получаемых фосфонатных пленок и их стабильность, как в водном хлоридсодержащем растворе, так и в атмосферах 100 %-ной влажности и соляного тумана. Особенности формирования тонких пленок на цинке в присутствии ОДФК, их защитные и гидрофобные свойства изучали коррозионными и электрохимическими методами: испытания в камерах тепла и влаги (КТВ) и соляного тумана (КСТ), поляризационные измерения в боратном буферном растворе (рН 7,36), содержащем 1,0 мМ NaCl. Состав, строение, толщину поверхностных слоев и их гидрофобные свойства исследовали методами рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, отражательной эллипсометрии и измерением краевого угла смачивания водой (θ_c).

Показана возможность пассивации цинка ОДФК с формированием наноразмерной пленки, тормозящей коррозию цинка в хлоридсодержащем растворе и агрессивных атмосферах. Защитная пленка, образующаяся в растворе ОДФК на воздушно-окисленной поверхности цинка, состоит в основном из комплекса ОДФК с Zn^{2+} и небольших количеств ZnO и $Zn(OH)_2$ (Рис. 1).

Ингибирующие свойства ОДФК усиливаются с увеличением температуры пассивирующего раствора и его перемешивании (Рис. 2). Косвенно это может служить подтверждением хемосорбции ОДФК, вследствие образования комплексных соединений между лигандом АФ и ионами растворяющегося цинка, поскольку повышение температуры обычно отрицательно сказывается на физической адсорбции, а скорость химических взаимодействий может возрасти.

Наряду с быстрой адсорбцией АФ на поверхности металлов процесс самоорганизации алкилфосфонатного слоя длителен и может достигать нескольких суток. Зная эту особенность АФ можно значительно повысить защитные свойства фосфонатных пленок, увеличив продолжительность пассивационной обработки. Действительно, более длительная обработка цинка в растворе ОДФК свидетельствует о самоорганизации и формировании на цинке более совершенных защитных пленок, устойчивых к агрессивному воздействию хлоридов (Рис. 3).

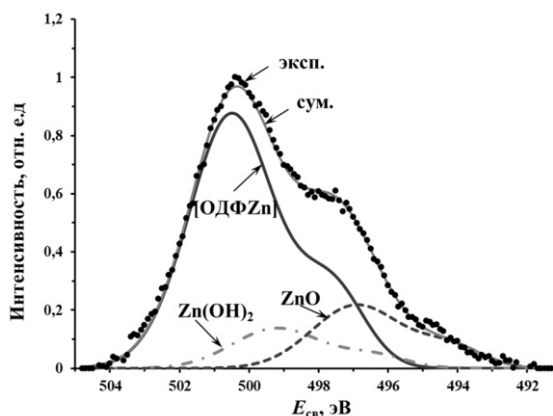


Рис. 1. Оже-спектры ZnLMM образцов цинка, обработанных в 2,5 мМ растворе ОДФК при 40 °С в течении 2 ч.

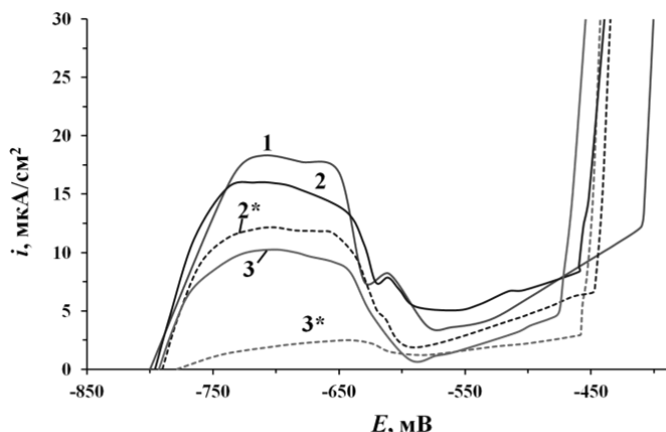


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буфере, содержащем 1,0 мМ NaCl, без (1) и с предварительной обработкой в спокойном (2, 3) и перемешиваемом (2*, 3*) 1,0 мМ растворе ОДФК при 20 (2, 2*) и 40 °С (3, 3*) в течение 1 ч.

Коррозионные испытания в жестких условиях нейтрального соляного тумана и 100 %-ной влажности с периодической конденсацией влаги на поверхности металла в согласии с результатами электрохимических измерений также показали наибольшее повышение коррозионной устойчивости цинка после обработки в 2,5 мМ перемешиваемом растворе ОДФК при 40 °С в течении 2 ч.

Гидрофобные свойства ОДФК ($\log P = 7,01$; $\log D = 3,41$ при pH 7,4) и формирование СОМ в ее присутствии может способствовать гидрофобизации поверхности цинка. Поверхность воздушно-окисленного цинка гидрофильна и характеризуется величиной $\Theta_c = 72 \pm 3^\circ$. Обработка воздушно-окисленной поверхности цинка в спиртовом растворе ОДФК придает ей гидрофобные свойства, увеличивая Θ_c до $122 \pm 1^\circ$, что свидетельствует о формировании самоорганизующихся алкилфосфонатных слоев и высокой степени их упорядоченности. Это наряду с прочной хемосорбцией АФ также способствует повышению коррозионной стойкости цинка в исследуемых условиях.

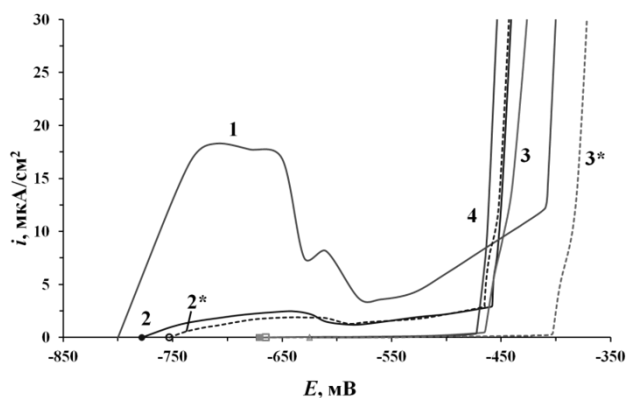


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буфере, содержащем 1,0 мМ NaCl, без (1) и с предварительной обработкой в перемешиваемом растворе ОДФК при 40 °С в течение 1 (2, 3) и 2 (2*, 3*) ч. Концентрация ОДФК (в мМ): 2, 2* - 1,0; 3, 3* - 2,5; 4 - 5,0.

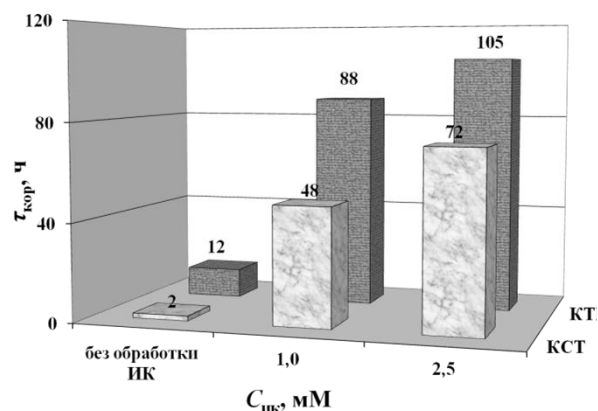


Рис. 4. Коррозионные испытания в КТВ и КСТ цинковых образцов, предварительно обработанных в перемешиваемом растворе ОДФК при 40 °С в течение 2 ч.

Список использованной литературы

- Mingalyov P.G., Lisichkin G.V.. Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus (V) acids and their esters // Russ. Chem. Rev.. – 2006. – V. 75. – № 6. – P. 541-557;
- Kuznetsov Yu.I.. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib.. – 2017. – № 6. – P. 384-427;
- Hotchkiss P.J., Malicki M., Giordano A.J., Armstrong N.R., Marder S.R.. Characterization of phosphonic acid binding to zinc oxide // J. of Material Chemistry. – 2011. – V. 21. – P. 3107-3112;
- Mioč E.K., Gretič Z.H., Čurkovič H.O. Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance // Corros. Sci.. – 2018. – V. 134. – P. 189-198;
- Xia D., Pan Ch., Qin Z., Fan B., Sh. Song, Jin W., Hu W.. Covalent surface modification of LY12 aluminum alloy surface by selfassembly dodecyl phosphate film towards corrosion protection // Prog. Org. Coat.. – 2020. – V. 143. – 105638.

УДК 544.653

ББК 24.57

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛИ СТ3 С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

STUDY OF CORROSION BEHAVIOR OF STEEL ST3 WITH A SUPERHYDROPHOBIC COATING IN HYDROGEN SULFUR-CONTAINING SOLUTIONS

Урядникова М.Н., Цыганкова Л.Е., Родионова Л.Д., Урядников А.А.

Uryadnikova M.N., Tsygankova L.E., Rodionova L.D., Uryadnikov A.A.

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)

Tambov State University named after G.R. Derzhavin (Russia, Tambov)

Аннотация: Изучено коррозионное поведение углеродистой стали с супергидрофобным покрытием в высокоминерализованной хлоридной среде (50 г/л NaCl) с добавкой сероводорода (400 мг/л) методом поляризационных кривых и спектроскопии электрохимического импеданса.

Abstract: The corrosion behavior of carbon steel with a superhydrophobic coating in a highly mineralized chloride medium (50 g/L NaCl) with the addition of hydrogen sulfide (400 mg/L) has been studied by the method of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy.

Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, коррозия, сероводород, сталь

Key words: superhydrophobic coating, corrosion, hydrogen sulfide, steel

Исследование возможности применения гидрофобных и супергидрофобных покрытий для защиты металлов от коррозионных разрушений начали активно проводиться только в последние десятилетия [1-7]. Для формирования на поверхности металлов СГФ покрытия необходимо создание многомодальной шероховатости поверхности с последующим нанесением материалов с низкой поверхностной энергией. В качестве последних используются органические силаны, фторуглероды, жирные кислоты или амины жирного ряда с длинной углеводородной цепью.

В данной работе проведено исследование электрохимического поведения углеродистой стали Ст3 с супергидрофобным покрытием в хлоридном растворе (50 г/л NaCl) в присутствии добавки сероводорода (400 мг/л) на основе анализа поляризационных кривых и методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Супергидрофобное покрытие было нанесено в лаборатории поверхностных сил ИФХЭ РАН на образцы, впрессованные во фторопластовую оправу. Для получения покрытия рабочую поверхность текстурировали наносекундным ИК лазером. Для придания поверхности супергидрофобных свойств понижали поверхностную энергию образованной текстуры путем хемосорбции гидрофобизирующего агента $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_3$ из паровой фазы с последующей сушкой полученного покрытия при 130°C в течение 1 часа. Угол смачивания на полученных супергидрофобных образцах составлял $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания для капель объемом 15 мкл – $3 \pm 1^\circ$.

Поляризационные потенциодинамические кривые измерены при скорости наложения потенциала 0,66 мВ/с на электродах без защитного покрытия и с супергидрофобным защитным покрытием с использованием потенциостата IPC-Pro MF производства ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

Электрохимический импеданс электродов изучали в диапазоне частот 10 кГц – 0,01 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ на электрохимическом измерительном комплексе фирмы Solartron (Великобритания), в который входит анализатор импеданса SI 1255. Частотные спектры импеданса снимали через 15 минут выдержки в рабочем растворе (время, необходимое для установления потенциала коррозии E_{cor}) и каждые сутки в течение 168 часов без извлечения из раствора.

Поляризационные кривые

Сопоставление поляризационных кривых, полученных на стали Ст3 без покрытия и с супергидрофобным покрытием в растворе с составом 50 г/л NaCl + 400 мг/л H₂S, показывает, что с увеличением времени экспозиции электродов в растворе до 48 ч скорость анодной реакции увеличивается, а катодной – уменьшается (рис. 1). Дальнейшая выдержка электрода в растворе до 72 и 96 ч приводит к торможению анодного процесса и ускорению катодного. Потенциал коррозии в течение первых двух суток смещается в отрицательную область, а на 3 и 4 сутки – в положительную. Подобная картина на начальном этапе может быть связана с участием H₂S и HS⁻, адсорбированных на поверхности, в процессе ионизации металла. Последующее торможение обусловлено формированием поверхностной пленки сульфидных продуктов коррозии, что характерно для сероводородсодержащих сред.

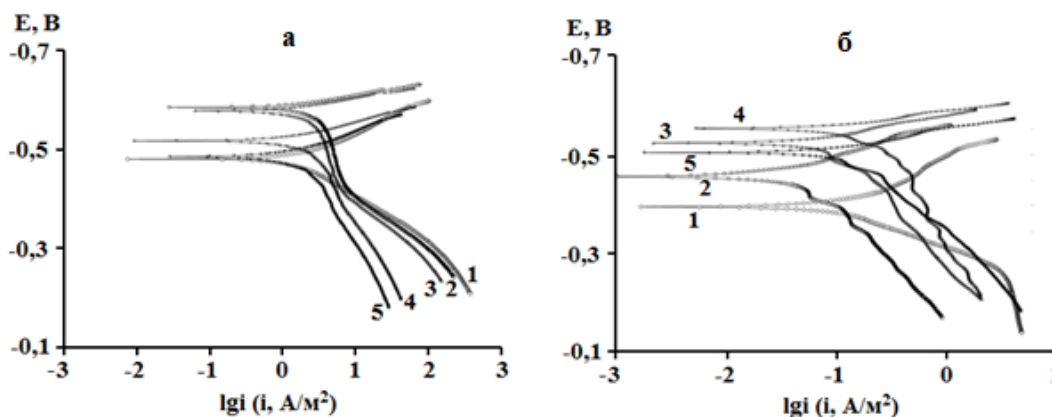


Рис. 1. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (а) и с покрытием (б) после выдержки в растворе NaCl + 400 мг/л H₂S в течение, ч: 1 – 0,25, 2 – 24, 3 – 48, 4 – 72, 5 – 96.

При наличии на поверхности электрода супергидрофобного покрытия в течение 3 суток наблюдается ускорение анодного процесса и торможение катодного. Замедление анодной реакции происходит только на 4-е сутки, при этом катодный процесс ускоряется (рис. 1). Соответственно, $E_{кор}$ в течение 3-х суток смещается в отрицательную область, а на 4-е сутки – в положительную. Природа наблюдаемых явлений та же, что и в случае незащищенных электродов. На начальном этапе происходит разрушение покрытия при участии H₂S и HS⁻, однако процесс образования плотных сульфидных продуктов коррозии на поверхности металла при наличии супергидрофобного покрытия, очевидно, замедляется, поэтому торможение ионизации металла начинается только на 4-е сутки пребывания электрода в растворе.

В целом, токи коррозии на электродах с супергидрофобным покрытием на порядок и более ниже, чем без него (табл.1).

Таблица 1. Кинетические параметры электрода Ст3 без и с супергидрофобным покрытием в растворе 50 г/л NaCl + 400 мг/л H₂S

Время выдержки в р-ре, ч	Электрод без покрытия				Электрод с покрытием			
	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²	$E_{кор}$, В	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²	$E_{кор}$, В
0,25	62	100	1,27	-0,48	60	90	0,10	-0,39
24	70	30	1,11	-0,59	70	69	0,027	-0,45
48	70	40	1,12	-0,58	60	41	0,047	-0,52
72	62	40	1,14	-0,52	71	32	0,060	-0,55
96	62	54	1,14	-0,49	78	52	0,050	-0,50

Импедансная спектроскопия

На диаграммах Найквиста, полученных в растворе NaCl + 400 мг/л H₂S для электрода с супергидрофобным покрытием, видно, что импеданс имеет сравнительно большие значения (рис. 2). При увеличении времени экспозиции имеется тенденция к увеличению размера емкостной дуги.

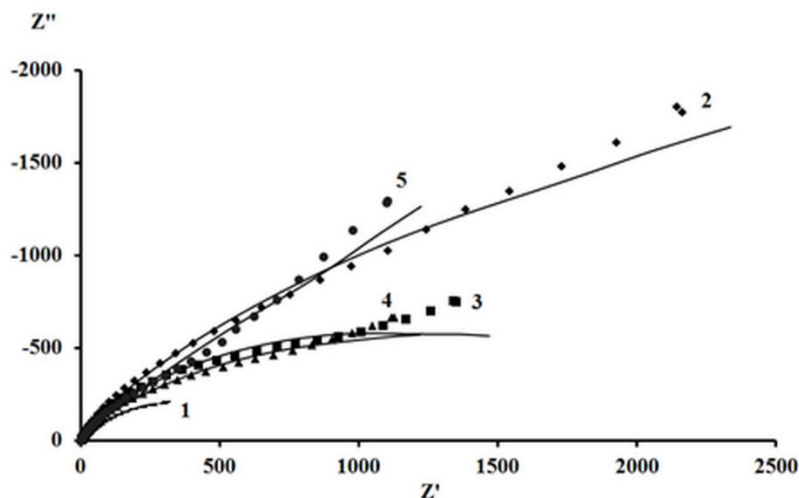


Рис. 2. Диаграммы Найквиста стального электрода с супергидрофобным покрытием в среде 50 г/л NaCl + 400 мг/л H₂S при $E_{кор}$. Время выдержки электрода в растворе, ч: 1 – 0,25; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 72; 5 – 168. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы.

Оценка результатов импедансной спектроскопии проведена на основе эквивалентной схемы, представленной на рисунке 3, которая чаще всего используется для анализа годографов импеданса в сероводородных средах [8]. Полученные значения параметров данной схемы приведены в таблице 2.

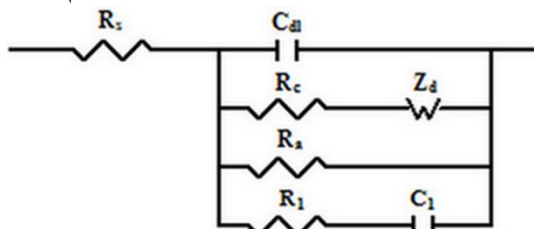


Рис. 3. Эквивалентная схема для анализа годографа импеданса.

Возможность применения данной схемы к электроду с покрытием можно несколькими причинами:

- покрытие очень тонкое, в нем достаточно равномерно распределены дефекты и распределение электродных процессов по поверхности электрода является достаточно равномерным.

- тонкое покрытие можно рассматривать как очень тонкую прослойку между металлом и ближайшим слоем молекул и ионов электролита, модифицирующую строение двойного электрического слоя, но не изменяющую характер процессов на межфазной границе.

Анализ полученных данных показывает, что большинство параметров эквивалентной схемы при $t \geq 24$ ч слабо изменяются в зависимости от времени. При этом наблюдается существенный рост сопротивления переноса заряда в анодном процессе R_a и снижение сопротивления переноса заряда в катодном процессе R_c . Величина R_d , характеризующая сопротивление диффузии окислителя деполаризатора, проходит имеет максимальное значение через 24 ч от начала эксперимента.

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы для стального электрода с супергидрофобным покрытием в растворе 50 г/л NaCl+ 400 мг/л H₂S

Параметр	Время экспозиции, ч				
	0.25	24	48	72	168
C_{dl} , мкФ/см ²	185	93	81	119	113
R_c , Ом·см ²	6.7	0.7	0.8	0.4	0.4
R_d , Ом·см ²	2410	12180	10960	7690	5620
τ_d , с	174	118	99	141	112
p_d	0.68	0.54	0.58	0.52	0.54
R_a , Ом·см ²	738	7710	2240	2460	12480
R_1 , Ом·см ²	2.7	9.6	10.9	13.9	10.2
C_1 , мкФ/см ²	458	180	182	188	197
s , %	13.1	15.9	23	11.4	15.2

Изменения параметров эквивалентной схемы, наблюдаемые с течением времени, могут быть, как и в случае поляризационных кривых, обусловлены совокупностью двух процессов - постепенной деградации гидрофобного покрытия и ростом пленки продуктов коррозии.

Таким образом, результаты импедансных не полностью согласуются с величинами токов коррозии, рассчитанными на основе поляризационных кривых. С одной стороны, наблюдается рост общего сопротивления коррозионной системы, а с другой - увеличение скорости коррозии во времени. Данный факт может быть обусловлен значительной деградацией покрытия, вызванной смещением потенциала в катодную и анодную области при снятии поляризационных кривых. Вероятно, лучшую корреляцию результатов с данными спектроскопии электрохимического импеданса может дать метод линейного поляризационного сопротивления.

Список использованной литературы

1. Boinovich L., Emelyanenko A.A. Wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contract of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media. // Adv. Colloid Interface Sci. 2012. V. 179. P. 133 – 141.
2. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser tailoring the surface chemistry and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings. // Langmuir. 2018. V. 34(24). P. 7059 – 7066.
3. Boinovich L.B., Gnedkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorokin V.S. Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers. // Corros. Sci. 2012. V. 55. P. 238 – 245.
4. Emelyanenko K.A., Sanzharovsky N.A., Chulkova E.V., Ganne A.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Superhydrophobic corrosion resistant coatings for copper via IR nanosecond laser processing. // Materials Research Express. 2018. V. 5. № 11. Article ID 115001.
5. Hua Z., Yang J., Wang T., Liu G., Zhang G. Transparent surface with reversibly switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 10307 – 10312.
6. Wang G., Zhang T.Y. Easy route to the wettability cycling of copper surface between superhydrophobicity and superhydrophilicity. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 273 – 279.
7. Patra S., Sarkar S., Bera S.K., Paul G.K., Ghoch R. Influence of surface topography and chemical structure on wettability of electrodeposited ZnO thin films. // Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 083507 – 083512.
8. Tsygankova L.E., Esina M.N., Vigdorovich V.I., Shel N.V. Study of steel corrosion inhibition in media containing H₂S and CO₂ by impedance spectroscopy and polarization resistance methods // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2014. V.3. № 1. p. 48 - 58.

УДК 620.197.3
ББК 34.663

**ЗАВИСИМОСТЬ АНТИКОРРОЗИОННЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ
ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНОК НА ЦИНКЕ ОТ МОРФОЛОГИИ ЕГО
ПОВЕРХНОСТИ¹**
**THE DEPENDENCE OF THE ANTICORROSIVE AND HYDROPHOBIC PROPERTIES
OF PHOSPHONATE-SILOXANE FILMS OBTAINED ON ZINC ON THE
MORPHOLOGY OF ITS SURFACE**

Сергиенко А.С., Редькина Г.В.
Sergienko A.S., Redkina G.V.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии. А.Н.Фрумкина РАН (Россия, Москва)
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russia,
Moscow)*

Аннотация: Исследовано влияние предварительной подготовки поверхности цинка на антикоррозионные и гидрофобные свойства тонких фосфонат-силоксановых покрытий, проведен микроструктурный и химический анализ.

Abstract: The effect of preliminary preparation of the zinc surface on the anticorrosive and hydrophobic properties of thin phosphonate-siloxane coatings was investigated; microstructure and chemical analysis was carried out.

Ключевые слова: цинк, алкилфосфонаты, ингибиторы коррозии, лазерное текстурирование, супергидрофобизация.

Key words: zinc, alkylphosphonates, corrosion inhibitors, laser texturing, superhydrophobization.

Активно развивающимся направлением в повышении коррозионной стойкости металлов является использование органических соединений, способных формировать на поверхности самоорганизующиеся молекулярные слои. Такими свойствами обладают, например, алкилфосфоновые кислоты и их соли, которые за счет гидрофобного алкила и реакционноспособной фосфоновой группы прочно адсорбируются на поверхности многих металлов и их оксидов [1, 2]. Усилить защитное действие алкилфосфонатов можно при помощи триалкоксисиланов, которые так же склонны к самоорганизации на поверхности металлов, придавая им гидрофобные и противокоррозионные свойства [3, 4]. Известно, что морфология поверхности металла оказывает существенное влияние на его коррозионное поведение. С увеличением высоты микронеровностей коррозия металла, в том числе его склонность к локальному разрушению, усиливаются. Наряду с этим микроструктурная шероховатость поверхности металла является необходимым условием для ее супергидрофобизации органическими ингибиторами коррозии (ИК). Варьирование морфологии и параметров шероховатости поверхности, очевидно, может оказывать влияние на гидрофобные и противокоррозионные свойства формирующихся в присутствии ИК тонких покрытий.

В настоящей работе комплексом коррозионных, электрохимических и физико-химических методов исследованы состав, строение, защитные и гидрофобные свойства тонких покрытий, формирующихся при послойной адсорбции додецилфосфоната натрия (ДДФН) и триалкоксисиланов (ТАС) различного строения, винилтриметоксисилана (ВТМС) и *n*-октилтриэтоксисилана (ОТЭС), на поверхности цинка с разной морфологией. Фосфонат-силоксановые покрытия получали на четырех типах поверхности цинка: воздушно-окисленной гладкой (**тип 1**); текстурированной химическим травлением (**тип 2**); текстурированной лазером с разными скоростями сканирования лазерного луча (ЛО700 (**тип 3**) и ЛО100 (**тип 4**)). Образцы цинка обрабатывали в 2,5 мМ растворе ДДФН и/или 10 мМ растворах ТАС при 40 °С и постоянном перемешивании. После обработки в растворах ТАС образцы сушили 1 ч при 150 °С. При обработке цинка ДДФН и ТАС применяли метод

последующего формирования тонких пленок ИК. Продолжительность экспозиции в каждом растворе составляла 1 ч с промежуточной сушкой при 60 °С в течение 30 мин.

Результаты измерения параметров шероховатости исследуемых типов поверхностей цинка профилометрическим методом показали, что гладкая воздушно-окисленная поверхность цинка соответствует 3 классу шероховатости [5]. Травление и лазерная обработка приводят к повышению ее неоднородности. Значение R_z (высота неровностей по 10 точкам) различных поверхностей цинка увеличивается в ряду: **тип 1 < тип 2 < тип 3 < тип 4** и достигают наибольшего значения при лазерной обработке с низкой скоростью лазерного сканирования, класс шероховатости возрастает до 9.

Полученные параметры шероховатости различных текстурированных поверхностей цинка согласуются с результатами анализа их морфологии методом СЭМ. На протравленной поверхности цинка (**тип 2**) наблюдаются микромасштабные бугорки и канавки, которые образуют особую иерархическую структуру. Микроструктура поверхности цинка **типа 3 и 4**, полученная лазерной обработкой, принципиально отличается от текстурированной травлением поверхности **типа 2**. При высокой скорости лазерного сканирования (**тип 3**) поверхностные структуры более плоские и мелкие. Уменьшение скорости лазерного сканирования с 700 до 100 мм/с приводит к образованию более толстого оксидного слоя, покрытого слоем наночастиц, выброшенных из кратеров абляции. В результате на поверхности цинка формируются кораллоподобные структуры. Морфология, свойственная поверхности цинка **типа 4**, показывает особенности мультимодальной шероховатости.

Гладкая воздушно-окисленная поверхность цинка является гидрофильной и значение краевого угла смачивания водой поверхности металла (θ_c) не превышает $72 \pm 3^\circ$. Химическое или лазерное текстурирование с дальнейшим нагреванием придает ей гидрофобные свойства даже без обработки ИК. Величина θ_c варьируется от 120 до 155° в зависимости от морфологии поверхности и принимает наибольшее значение для образцов с лазерной обработкой (**тип 4**). Несмотря на гидрофобные свойства текстурированные поверхности цинка быстро корродируют в камерах тепла и влаги и соляного тумана. Индивидуальная адсорбция ДДФН или ТАС на таких поверхностях усиливает их гидрофобность по сравнению с модифицированной ИК гладкой поверхностью. Послойная пассивация цинка в растворах ДДФН и любого из исследованных силанов приводит к усилению гидрофобных свойств формирующихся пленок. Наибольшее значение $\theta_c = 163^\circ$ наблюдается на поверхности цинка **типа 4** с более развитой морфологией при обработке в растворах ДДФН и ОТЭС. Полученные тонкие пленки повышают коррозионную устойчивость цинка в атмосфере 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах почти в 65 раз. В более агрессивных условиях соляного тумана, где на необработанных образцах первые коррозионные поражения появляются уже спустя 1 ч, такие покрытия обеспечивали надежную защиту от коррозии в течение 211 ч. Однако гидрофобизация или даже супергидрофобизация цинка с фосфонат-силоксановыми покрытиями не всегда обеспечивает его высокую коррозионную устойчивость в агрессивных атмосферах. Например, морфология поверхности цинка, полученная в результате травления, позволяет получить пленки в растворах ДДФН и ТАС, не уступающие по своим гидрофобным свойствам, аналогичным сформированным на текстурированной лазером поверхности, но их противокоррозионная эффективность ниже в $1,5 \pm 0,1$ раза и практически не отличается от эффективности покрытий, полученных на гладкой поверхности цинка.

Дополнительную информацию о защитных свойствах получаемых супергидрофобных покрытий, в частности их устойчивости к агрессивному действию Cl^- ионов, можно получить по результатам поляризационных измерений. Анализ анодных поляризационных кривых, полученных в боратном буферном растворе с 0,001 М NaCl, показал, что покрытия, полученные на поверхности цинка **типа 4** при послойной обработке ДДФН и ОТЭС,

переводят металл в пассивное состояние и эффективно предотвращают локальное разрушение по сравнению с гладким цинковым электродом необработанным ИК.

Важным показателем эффективности супергидрофобных покрытий и возможности их практического применения является их способность сохранять свои свойства в условиях эксплуатации. Оценку деградации покрытий (потери гидрофобных свойств) проводили при коррозионных испытаниях в камере тепла и влаги. Сравнительная оценка этих результатов показывает, что покрытия, полученные при послойной обработке ДДФН и ТАС поверхности цинка **типа 4**, обладают устойчивыми супергидрофобными свойствами. Использование ОТЭС вместе с ДДФН оказывается наиболее эффективным, поскольку даже при контакте с коррозионной средой более 720 ч, угол $\theta_c = 150 \pm 4^\circ$. Деградация такой пленки носит неравномерный характер. Даже при наличии мелких локальных коррозионных поражений поверхность цинка остается супергидрофобной. Аналогичные фосфонат-силоксановые покрытия, полученные на поверхностях цинка **типа 2** и **3**, характеризуются сходными характеристиками смачивания, несмотря на существенную разницу в защитных свойствах.

Таким образом, поверхность цинка с полимодальной морфологией и обогащенная ZnO, полученная в результате лазерной и термической обработок, позволяет повысить гидрофобные и защитные свойства тонких фосфонат-силоксановых покрытий. По-видимому, такая структура и состав поверхностного слоя цинка обеспечивает лучшую адгезию первого алкилфосфонатного слоя. Это в сочетании с прочной силоксановой сеткой обуславливает высокие защитные, гидрофобные свойства покрытий и их стабильность во времени. Наиболее эффективна последовательная пассивация предварительно текстурированных лазером поверхностей цинка в растворах ДДФН и ОТЭС, которая позволяет получить покрытия с высокими защитными и гидрофобными свойствами в атмосферных условиях и хлоридсодержащем водном растворе.

Список использованной литературы

1. Kuznetsov Yu.I.. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2017. № 6. P. 384-427.
2. Mingalyov P.G., Lisichkin G.V.. Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus (V) acids and their esters // Russ. Chem. Rev.. – 2006. – V. 75. – № 6. – P. 541-557;
3. Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A.. The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review. // Int. J. Corros. Scale Inhib.. 2019. № 8. P. 882-907.
4. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Yu.I. Kuznetsov, Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate–siloxane films formed on a laser textured zinc surface, Int. J. Corros. Scale Inhib, 9, (2020), 1550-1563.
5. ISO 1302-2002 Geometrical Product Specifications (GPS). Indication of Surface Texture in Technical Product Documentation.

References

1. Kuznetsov Yu.I.. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2017. № 6. P. 384-427.
2. Mingalyov P.G., Lisichkin G.V.. Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus (V) acids and their esters // Russ. Chem. Rev.. – 2006. – V. 75. – № 6. – P. 541-557;
3. Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A.. The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review. // Int. J. Corros. Scale Inhib.. 2019. № 8. P. 882-907.
4. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Yu.I. Kuznetsov, Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate–siloxane films formed on a laser textured zinc surface, Int. J. Corros. Scale Inhib, 9, (2020), 1550-1563.
5. ISO 1302-2002 Geometrical Product Specifications (GPS). Indication of Surface Texture in Technical Product Documentation.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 20-33-90012 «Формирование гидрофобных покрытий алкилфосфонатами и триалкоксисиланами на цинке и оцинкованной стали для защиты их от коррозии»)

УДК 620.197.3

ББК 24.5

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ СФОРМИРОВАННОЙ НА МА8М В ПАРАХ 5-ХЛОРБЕНЗОТРИАЗОЛА
STUDY OF THE PROPERTIES OF THE FILM FORMED ON MAGMAS IN 5-CHLOROBENZOTRIAZOLE VAPORS

Лучкин А.Ю.

Luchkin A. Yu.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
(Россия, Москва)*

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences

Аннотация: Комплексом физико-химических методов исследовано влияние пленок 5-хлорбензотриазола (ХБТА), сформированных из газопаровой среды при повышенных температурах на коррозионное и электрохимическое поведение магниевого сплава МА8М. Установлено, что максимальное защитное действие проявляет пленка, полученная при 150°C. Установлено, что с увеличением времени выдержки на воздухе после формирования пленки коррозионная стойкость МА8М возрастает и достигает максимума через 7 суток.

Abstract: The influence of 5-chlorobenzotriazole (ClBTA) films formed from a gas-vapor medium at elevated temperatures on the corrosion and electrochemical behavior of the magnesium alloy MA8M has been studied by a complex of physico-chemical methods. It is established that the maximum protective effect is shown by the film obtained at 150°C. It is established that with an increase in the exposure time in the air after the formation of the film, the corrosion resistance of MA8M increases and reaches a maximum after 7 days.

Ключевые слова: МА8М, атмосферная коррозия, СЭИ, пассивация, РФЭС.

Key words: galvanized MA8M, atmospheric corrosion, EIS, passivation, XPS.

Широкому распространению магния и его сплавов препятствует их низкая коррозионная стойкость. Перспективным направлением повышения коррозионной стойкости магния является применение ингибиторов коррозии. В последние десятилетия исследовано множество соединений в качестве ингибиторов коррозии магния. В подавляющем большинстве случаев такие ингибиторы наносятся из растворов. Однако, в настоящее время практически отсутствуют исследования, посвященные парофазным средствам защиты магния и его сплавов.

Перспективным направлением в парофазной защите является так называемый камерный метод пассивации металлов и сплавов. Суть камерной пассивации заключается в кратковременной обработке металла в парах органических соединений при повышенных температурах [1]. При этом на поверхности металлов формируются тончайшие оксидно-ингибиторные пленки, эффективно предотвращающие возникновение коррозионных поражений. Ранее [2] нами была показана возможность применения камерного способа защиты для защиты сплава МА8М. Сформированная в парах ХБТА оксидно-ингибиторная пленка гидрофобизировала поверхность и эффективно подавляла анодное растворение магния, обеспечивая увеличение времени полной защиты в 18 раз по сравнению с необработанным образцом в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги.

Данная работа посвящена исследованию изменений свойств пленки с течением времени выдержки МА8М на воздухе после пассивации.

Ускоренные коррозионные испытания показали, что с увеличением времени выдержки образца МА8М после пассивации в парах ХБТА, защитное последствие пленки существенно увеличивается. Так, максимальное защитное последствие достигается после 7 суток экспозиции образца на воздухе при комнатной температуре. Увеличение температуры

выдержки образцов до 40 и 60°C уменьшает время достижения максимального защитного действия до 3 и 1 суток соответственно (Рис.1).

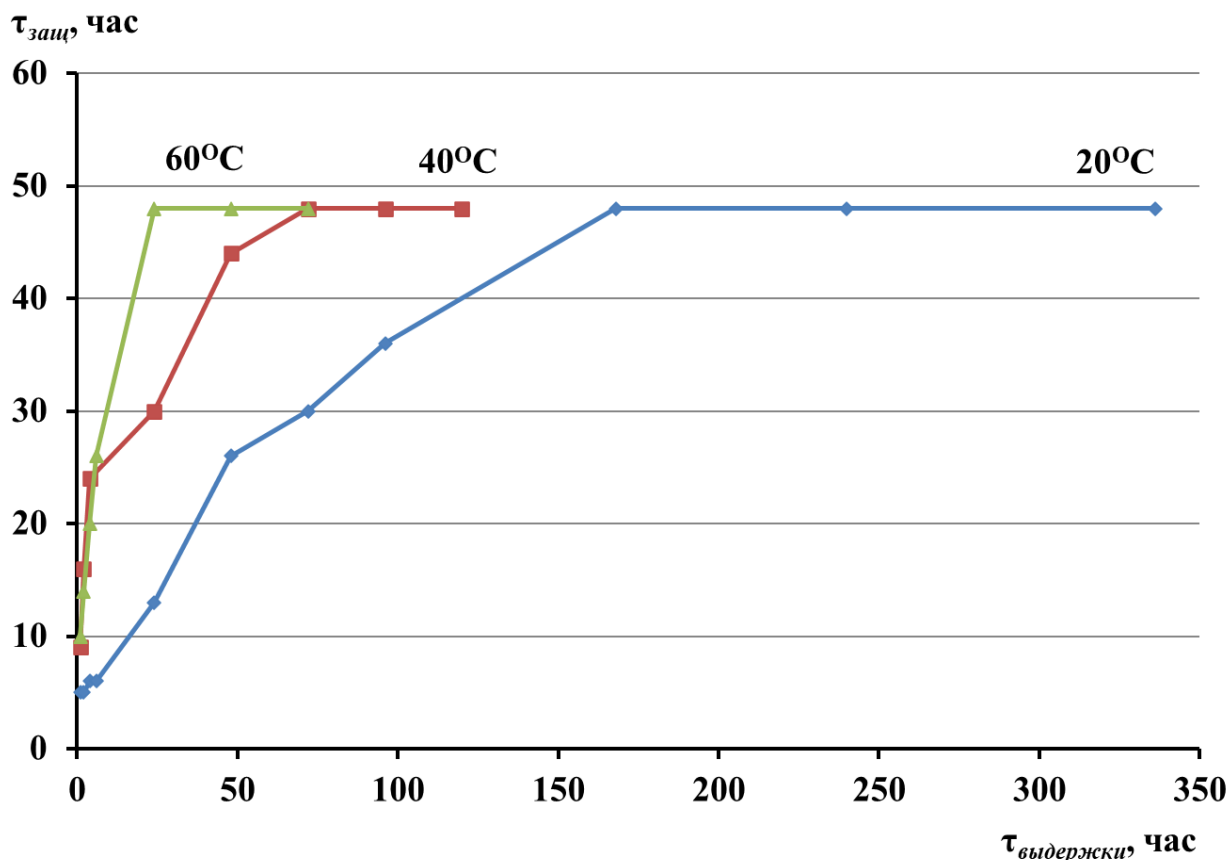


Рис. 1. Результаты ускоренных коррозионных испытаний в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах. Условия камерной обработки до экспозиции на воздухе: 150°C, 1 час

Результаты коррозионных испытаний подтверждаются результатами спектроскопии электрохимического импеданса. Показано на примере образцов, выдержанных при комнатной температуре, что с течением времени существенно возрастает сопротивление оксидно-ингибиторной пленки.

Анализ РФЭ-спектров показал, что такое явление связана с превращением поверхностного оксида в гидроксид по действием паров воды воздуха. При этом снижения гидрофобности поверхности не наблюдается, что подтверждает наличие ингибитора на поверхности металла.

Список литературы

1. Патент РФ 2 649 354 Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. 10.03.2017.
2. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. 5-хлор-1,2,3-бензотриазол как камерный ингибитор коррозии магниевое сплава МА8 // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – №4. – С. 27-35.

УДК 544.6
ББК 24.57

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III) SOME THERMODYNAMIC AND KINETIC PROPERTIES OF THE HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III) SYSTEM

А.В. Панова, Т.Э. Андреева, Я.Г. Авдеев
A.V. Panova, T.E. Andreeva, Ya.G. Avdeev

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (Россия, Москва)
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Russia, Moscow)

Аннотация: Для характеристики окислительной способности системы HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III) измерены величины электродных потенциалов редокс пары Fe(III)/Fe(II) и потенциалы полуволны переходов Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺ и Fe²⁺ + e⁻ = Fe³⁺ на циклической вольтамперограмме платинового электрода в растворах кислот, содержащих соли Fe(III). Снижение окислительной способности смесей HCl и H₃PO₄, содержащих Fe(III), при увеличении в них мольной доли H₃PO₄, происходит из-за формирования комплексов Fe(III) с фосфат анионами, которые уступают в окислительной способности их гидратным и хлоридным комплексам. На основании уравнения Рэндлса-Шевчика, рассчитаны коэффициенты диффузии Fe(III) в исследуемых растворах. Зависимость коэффициентов диффузии катионов Fe(III) от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

Abstract: The values of the electrode potentials of the redox couple Fe(III)/Fe(II) and the half-wave potentials of the reactions Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺ and Fe²⁺ + e⁻ = Fe³⁺ on the cyclic voltammogram of a platinum electrode in acid solutions, containing Fe(III) salts, were measured to characterize the oxidizing ability of the HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III) system. A decrease in the oxidizing ability of HCl and H₃PO₄ mixtures, containing Fe(III), with an increase in the molar fraction of H₃PO₄ in them occurs due to the formation of Fe(III) complexes with phosphate anions, which are inferior to their hydrate and chloride complexes in the oxidizing ability. The diffusion coefficients of Fe(III) in the studied solutions were calculated based on the Randles-Shevchik equation. The temperature dependence of the diffusion coefficients of Fe(III) cations is satisfactorily described by the Arrhenius equation.

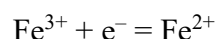
Ключевые слова: кислотная коррозия металлов, редокс пара Fe(III)/Fe(II), потенциометрия, циклическая вольтамперометрия.

Keywords: acid corrosion of metals, redox couple Fe(III)/Fe(II), potentiometry, cyclic voltammetry.

Вследствие растворения окалина в растворах HCl и окисления в них кислородом катионов Fe(II) до Fe(III), в ваннах кислотного травления происходит накопление FeCl₃ способное сильно уменьшить эффективность применяемых там ингибиторов коррозии сталей. Улучшить эту ситуацию можно заменяя растворы HCl их смесями с H₃PO₄, содержащими композицию известного ингибитора кислотной коррозии сталей ИФХАН-92 с KNCS и уротропином (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400) [1].

Для более детального понимания процессов, происходящих в системе HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III), а также выявления роли добавок H₃PO₄ в сохранении трехкомпонентным ингибитором на основе триазола защитного действия в присутствии солей Fe(III), представляется необходимым провести исследование этих растворов методами потенциометрии и циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем Fe(III) и Fe(II), определяется реакцией:



и может быть рассчитан из активных концентрации соответствующих катионов по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}.$$

Стандартный электродный потенциал $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0,771 \text{ В}$ при 25°C , а $\frac{dE_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}}{dT} = 0,00119 \text{ В/К}$ [2]. Сложность использования уравнения Нернста в этом виде, особенно при высоких концентрациях электролитов, заключается в том, что активность любого вида потенциалоопределяющих ионов в растворе обычно не связана с их концентрацией простой зависимостью. С практической точки зрения для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих катионы Fe, более приемлем реальным потенциал, который интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалоопределяющих ионов без учета поправок на процесс комплексообразования, гидролиза и др. Для исследуемой системы ее реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалоопределяющих ионов.

Потенциометрическое исследование растворов HCl и H₃PO₄, содержащих 0,05 М Fe(III) и 0,05 М Fe(II), а также их смеси, показало (рис. 1), что наблюдаемые в них при $t = 20 \div 95^{\circ}\text{C}$ потенциалы Pt электрода существенно ниже значений стандартных $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ для тех же t , рассчитанных из данных [2]. Так при этих t стандартные значения $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0,77 \div 0,85 \text{ В}$, в 2,0 М HCl – $0,67 \div 0,71 \text{ В}$, в 1,0 М HCl и 1,0 М H₃PO₄ – $0,56 \div 0,63 \text{ В}$, в 2,0 М H₃PO₄ – $0,44 \div 0,46 \text{ В}$, хотя, согласно уравнению Нернста, при равном содержании в этих растворах смеси Fe(III) и Fe(II) они должны быть близкими. Все это указывает на связывание в исследуемых кислотах катионов Fe(III) анионами кислотных остатков, приводящее к снижению окислительной способности этих систем.

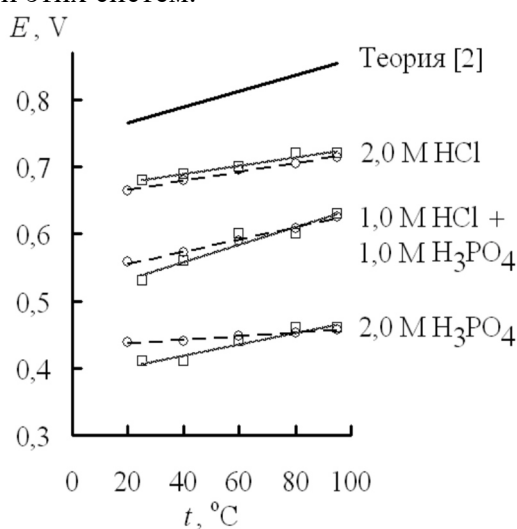


Рис. 1. Значения потенциалов редокс пары Fe(III)/Fe(II) в деаэрированных аргоном 2 М минеральных кислотах при разных температурах, полученные методом потенциометрии (пунктирная линия) и циклической вольтамперометрии (сплошная линия).

Наиболее высокой окислительной способностью обладает раствор HCl, содержащий эквимольную смесь Fe(III) и Fe(II), а наименьшей – H₃PO₄ (рис. 1). По мере увеличения содержания в смеси кислот H₃PO₄ окислительная способность растворов падает. Разница в значениях потенциалов Pt в 2,0 М HCl и 2,0 М H₃PO₄ при 20°C составляет 0,23 В, а при 95°C несколько выше – 0,25 В. Окислительная способность всех исследованных растворов усиливается при повышении t . Вероятная причина наблюдаемых эффектов связана с большей стойкостью фосфатных комплексов Fe(III), в сравнении с хлоридными. Как результат, концентрация свободных катионов Fe(III) в хлоридном растворе выше, что отражается на окислительной способности таких сред.

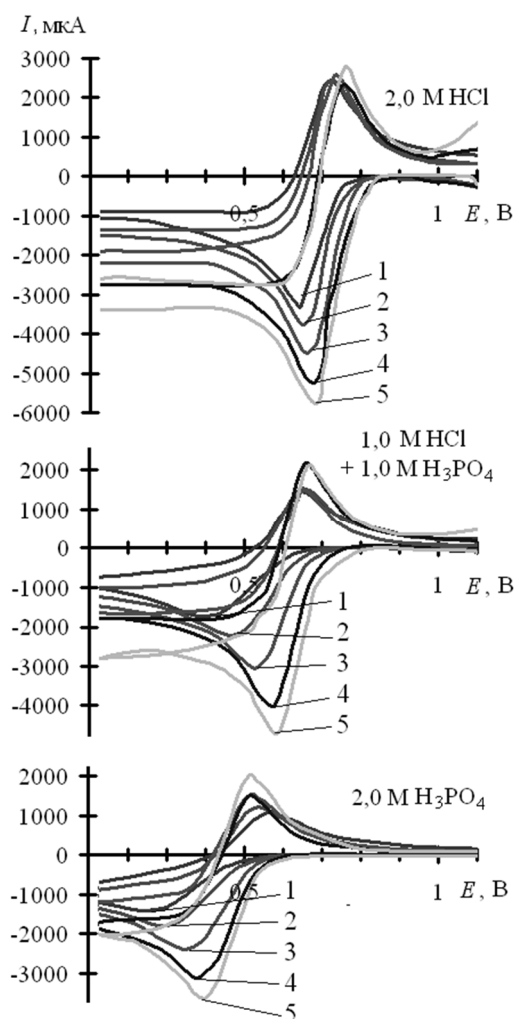
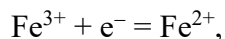
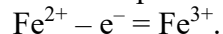


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в HCl + H₃PO₄ + 0,10 М Fe(III) (скорость развертки потенциала = 0,10 В/с) при различной температуре, °С: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 95.

Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в 2,0 М HCl + 0,10 М FeCl₃ (рис. 2) имеют два пика, максимумы которых, в зависимости от t , находятся при $E = 0,64-0,68$ В и $0,72-0,76$ В. Первый, катодный пик, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:



второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов Fe(II):



Исследуемая система является квазиравновесной. Из вольтамперограмм определяется потенциал полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2},$$

часто трактуемый как окислительно-восстановительный потенциал системы.

Значение максимумов токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5},$$

где z – число электронов, участвующих в редокс процессе ($z = 1$ для редокс пары Fe(III)/Fe(II)); F – число Фарадея; S – площадь поверхности электрода (м²); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/м³); D – коэффициент диффузии (м²/с); v –

скорость развертки потенциала (В/с); R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. P – параметр, являющийся функцией $zFv\tau/RT$, где τ – время.

Пики вольтамперограмм Pt-электрода в $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$, содержащих 0,10 М Fe(III), смещены в области более низких потенциалов в сравнении с раствором индивидуальной HCl . Уже при 10% содержании в растворе H_3PO_4 происходит снижение катодного тока. По мере увеличения содержания в смеси доли H_3PO_4 систематически снижается значение $E_{1/2}$, свидетельствуя о понижении окислительной способности системы. Наиболее низкое значение $E_{1/2} = 0,41$ В наблюдается в 2,0 М H_3PO_4 , против $E_{1/2} = 0,68$ В в 2,0 М HCl .

Повышение температуры, при прочих равных условиях, приводит к увеличению высоты катодных и анодных пиков вольтамперограмм растворов кислот, содержащих Fe(III) (рис. 2). Наблюдается увеличение значений $E_{1/2}$. Сравнение значений $E_{1/2}$, полученных из данных циклических вольтамперограмм, с $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$, определенными в ходе потенциометрических исследований, показывает их хорошую сходимость (рис. 1). Наиболее близкие значения результатов получаются для системы $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, в системах $\text{HCl}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ расхождения результатов несколько выше. Это может быть связано с тем, что, согласно данным ЦВА, две последние системы являются менее обратимыми, в сравнении с системой $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Представляется возможным рассчитать коэффициенты диффузии катионов Fe(III) ($D_{\text{Fe(III)}}$) в исследуемых средах при разных t , используя для этой цели уравнение Рэндлса-Шевчика (рис. 3, табл. 1).

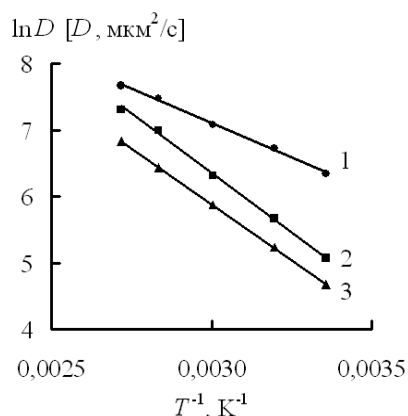


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии катиона Fe(III) в системе: 1 – $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{HCl}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Параметры диффузии катионов Fe(III) в 2 М минеральных кислотах, вычисленные из данных ЦВА ($C_{\text{Fe(III)}} = 0,1$ М, скорость развертки потенциала = 0,10 В/с).

t , □С	2,0 М HCl			1,0 М $\text{HCl} + 1,0$ М H_3PO_4			2,0 М H_3PO_4		
	D □10 ⁻³ , мкм ² /с	D_0 □10 ⁻⁶ , мкм ² /с	W , кДж/моль	D □10 ⁻³ , мкм ² /с	D_0 □10 ⁻⁶ , мкм ² /с	W , кДж/моль	D □10 ⁻³ , мкм ² /с	D_0 □10 ⁻⁶ , мкм ² /с	W , кДж/моль
25	0,56	0,62	17 ± 1	0,16	25	29 ± 1	0,11	8,9	29 ± 1
40	0,83			0,29			0,19		
60	1,2			0,55			0,35		
80	1,8			1,1			0,62		
95	2,1			1,5			0,93		

Наличие фосфат анионов в исследуемой системе снижает значения $D_{\text{Fe(III)}}$ при всех t . Вероятнее всего фосфатные комплексы Fe(III) обладают меньшей скоростью диффузии по сравнению с его водными и хлоридными комплексами. Для всех рассматриваемых сред зависимость $D_{\text{Fe(III)}}$ от t имеет вид, сходный с уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-W/RT},$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, W – энергия активации диффузионного процесса. Значения величин D_0 и W для наших систем представлены в табл. 1. Как и следовало ожидать, во всех случаях значения W достаточно низкие, что свойственно диффузионным процессам.

Таким образом, применение метода потенциометрии и ЦВА для исследования смесей HCl и H₃PO₄, содержащих Fe(III), позволило установить дополнительные причины сохранения защитного действия композиционного ингибитора на основе ИФХАН-92 при коррозии сталей в таких средах. Фосфат ионы связывают дополнительно присутствующий в растворе сильный окислитель – катионы Fe(III) в прочные комплексы. Эти комплексы обладают более низкой окислительной способностью и менее подвижны по сравнению с водными и хлоридными комплексами Fe(III). Добавка H₃PO₄ воздействует на термодинамическое свойство агрессивной среды, снижая ее окислительную способность. Также эта добавка меняет кинетические параметры восстановления катионов Fe(III) на стали, которое протекает в диффузионном режиме. Снижение скорости диффузии катионов Fe(III) замедлит их восстановление. Видимо, такого комплексного воздействия должно быть достаточно, чтобы композиционный ингибитор на основе ИФХАН-92 мог, наряду с замедлением восстановления протонов, подавлять восстановление катионов Fe(III). При этом важную роль в наблюдаемом эффекте играет и сам ингибитор ИФХАН-92. Это вещество обладает способностью формировать на поверхности металлов в растворах кислот мономолекулярные и полимолекулярные защитные слои. Эти слои прочно связаны с поверхностью металла химическими связями, что позволяет обеспечить максимальный защитный эффект в таких сильноагрессивных средах как кислоты [1].

Выводы

1. Введение в растворы HCl, содержащие соли Fe(III), добавок H₃PO₄ переводит катионы Fe(III), существующие в этой среде в форме гидратных и хлоридных комплексов, в фосфатные комплексы, обладающие меньшей окислительной способностью и подвижностью в растворах.
2. Из данных ЦВА платинового электрода в системе HCl–H₃PO₄–H₂O–Fe(III), на основании уравнения Рэндлса-Шевчика, рассчитаны коэффициенты диффузии Fe(III). Зависимость коэффициентов диффузии катионов Fe(III) от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список использованной литературы

1. Avdeev Ya.G. Protection of metals in phosphoric acid solutions by corrosion inhibitors. A review. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2019. V. 8. № 4. P. 760-798. doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-4-1.
2. Techniques of electrochemistry: Electrode Processes. V. 1. Eds.: E. Yeager and A.J. Salkind. New York. Published by John Wiley & Sons Inc. 1972. 592 p.

УДК 620.193.96
ББК 24.5

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА ИФХАН-114 ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦВЕТНЫМ МЕТАЛЛАМ

Дорохов А. В.¹, Дорохова А.Н.², Урядников А.А.^{1,2}

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)

²ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им Г. Р. Державина» (Россия, г. Тамбов)

¹FGBNU "All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture" (Russia, Tambov)

²FSBEI HE «Tambov State University named after G.R. Derzhavin» (Russia, Tambov)

Аннотация. Исследование защитных свойств ИФХАН-114, в том числе при 100%-ной относительной влажности воздуха и в присутствии стимуляторов коррозии, показало, что он является частично универсальным ингибитором по отношению к меди и латунь.

Ключевые слова: коррозия, летучий ингибитор, критерии универсальности, медь, латунь

Annotation. The study of the protective properties of IFKHAN-114, including at 100% relative air humidity and in the presence of corrosion stimulants, showed that it is partially a universal inhibitor in relation to copper and brass.

Key words: corrosion, volatile inhibitor, versatility criteria, copper, brass

Введение.

В последнее время широкое распространение в промышленном производстве получили летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) [1, 2]. В условиях сельскохозяйственного производства они эффективны не только при хранении техники и запасных частей [3], но и при эксплуатации оборудования в животноводческих помещениях при повышенном содержании в воздухе CO₂, H₂S и NH₃, присутствующих отдельно или совместно, в соответствии с нормативными документами [4 -7]. Необходимо отметить, что в сельскохозяйственном производстве целесообразно использовать универсальные ингибиторы коррозии.

Под универсализмом ингибиторов понимают возможность торможения сразу нескольких видов коррозионного воздействия (общая, локальная коррозия с образованием на корродирующей поверхности питтингов, язв) на различных металлах, в том числе в условиях их контакта, и противодействие негативному воздействию нескольких различных по природе стимуляторов коррозии (относительная влажность воздуха (H, %), близкая к насыщению, наличие повышенных концентраций CO₂, H₂S и NH₃ и т.д.). Разработка качественных и количественных критериев универсализма ингибиторов различного спектра действия началась сравнительно недавно, и в этом направлении первыми начали работать исследователи РФ [7-9].

В.И. Вигдоровичем и его учениками была разработана качественная и количественная системы критериев оценки универсальности ЛИК применительно к условиям сельскохозяйственного производства. [10, 11] Система качественных критериев универсализма включает: 1 – оценку эффективности подавления коррозии металлов в условиях действия специфических для животноводства стимуляторов коррозии, присутствующих в парогазовой фазе отдельно или совместно; 2 – подавление вызываемых ими в составе коррозионной среды различных видов локальной коррозии; 3 – подавление в специфических условиях общей и локальной коррозии контактирующих металлических конструкционных материалов различного состава; 4 – соблюдение приемлемых специфических характеристик ЛИК: экологических, связанных с классом опасности, влиянием на ХПК и БПК. Система количественных критериев универсализма ЛИК включает 5 количественные параметры по всем предложенным качественным пунктам.

Оценка на универсализм ЛИК применительно к условиям сельскохозяйственного производства требует больших затрат времени и финансовых вложений. В работах Вигдоровича В.И. и его учеников было предложено ввести упрощенную оценку с учетом

только части критериев для характеристики частично универсальных ингибиторов, которая снижает стоимость работ. В данной работе с этой точки зрения рассматриваются защитные свойства летучего ингибитора ИФХАН-114 по отношению к меди и латуни.

Методика эксперимента

Исследовали ЛИК ИФХАН-114 с давлением насыщенного пара $p_{020}^0 = 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (0,067 Па). Эксперименты проводили на меди М-2 и латуни Л-62 по методике [12, 13]. Защитное действие ИФХАН-114 определяли в атмосферах со 100 %-ной влажностью воздуха, содержащих стимуляторы коррозии (СК), характерные для животноводческих помещений. Углекислый газ (CO_2), сероводород (H_2S) и аммиак (NH_3) исследовались в концентрациях 0,2 об. %, 10 мг/м³ и 20 мг/м³, соответственно, максимально допустимых для воздуха животноводческих помещений (концентрация CO_2 при рассматриваемых условиях не нормируется) и в три раза превышающих их.

Результаты и обсуждение

В отсутствие СК в воздухе ИФХАН-114 защищает медь и латунь с защитной эффективностью $Z = 75$ % (таблица 1), в атмосфере, содержащей 0,2 об. % CO_2 , $Z = 85$ % на обоих металлах. В атмосферах с 20 мг/м³ NH_3 и 10 мг/м³ H_2S Z ниже, особенно на меди.

Таблица 1. Защитное действие ИФХАН-114 при экспозиции 240 час

№ п/п	Стимуляторы коррозии в воздушной атмосфере	Z на поверхности металла, %	
		Латунь Л62	Медь М2
1	отсутствуют	75	75
2	0,2 об. % CO_2	85	85
3	20 мг/м ³ NH_3	65	60
4	10 мг/м ³ H_2S	75	40
5	0,2 об. % CO_2 и 20 мг/м ³ NH_3	74	95
6	0,6 об. % CO_2 + 60 мг/м ³ NH_3	79	75
7	0,2 об. % CO_2 + 10 мг/м ³ H_2S	85	65
8	0,6 об. % CO_2 + 30 мг/м ³ H_2S	75	39
9	10 мг/м ³ H_2S и 20 мг/м ³ NH_3	90	70
10	30 мг/м ³ H_2S и 60 мг/м ³ NH_3	75	30
11	0,2 об. % CO_2 , 20 мг/м ³ NH_3 , 10 мг/м ³ H_2S	99	60
12	0,6 об. % CO_2 , 60 мг/м ³ NH_3 , 30 мг/м ³ H_2S	95	93

Безусловно, присутствие только одного СК в атмосфере животноводческих ферм наиболее маловероятно, поэтому в таблице 1 также обобщены также данные по защитной способности ИФХАН-114 в условиях 100 %-ной относительной влажности в присутствии одновременно двух или трех СК.

Как показывают представленные результаты (таблица 1, рисунок 1 а, б) исследуемые ЛИК эффективны в условиях атмосфер, содержащих одновременно два стимулятора коррозии CO_2 и NH_3 (таблица 1, рисунок 1 а, б).

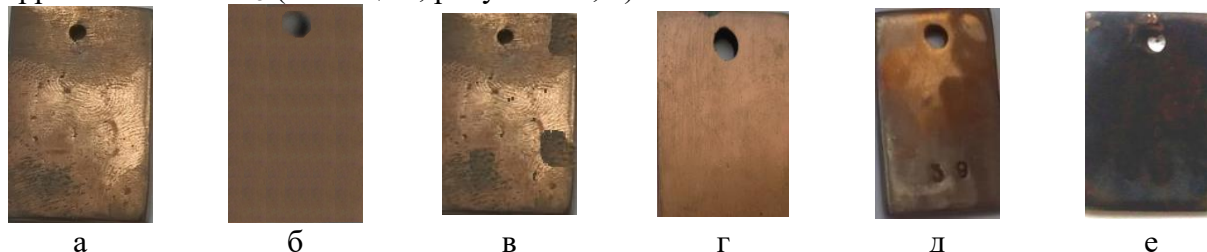


Рис. 1. Характер коррозионного поражения поверхности меди М2 в атмосфере, содержащей: $C_{CO_2} = 0,2$ об. %; $C_{NH_3} = 20$ мг/м³ (а, б); $C_{CO_2} = 0,60$ об. %; $C_{NH_3} = 60$ мг/м³ (в, г); $C_{CO_2} = 0,60$ об. %; $C_{H_2S} = 30$ мг/м³ (д, е), $H = 100$ %, в отсутствие ингибиторов (а, в, д) и в присутствии ИФХАН-114 (б, г, е), продолжительность испытаний – 240 ч

На меди исчезает область почернения и образования CuO (рисунок 1 б). Защитная эффективность ЛИК ИФХАН-114 на меди высока и составляет 95 % (таблица 1) при 0,2 об.

% CO_2 и $20 \text{ мг/м}^3 \text{ NH}_3$ и 79 % - при концентрациях СК в три раза их превышающих (таблица 1, рисунок 1 в, г). Следовательно, ИФХАН-114 эффективен даже при очень высоких концентрациях стимуляторов коррозии CO_2 и NH_3 .

При одновременном присутствии в воздушной атмосфере CO_2 и H_2S в концентрациях, трижды превышающих предельно допустимые по нормативным документам для содержания сельскохозяйственных животных на меди (рисунок 1 (д, е)) наблюдается потемнение поверхности, а присутствие ЛИК, к сожалению, слабо снижает интенсивность этого явления. Защитная эффективность ИФХАН-114 на меди - 39 % (таблица 1).

При одновременном присутствии всех трех СК (CO_2 , NH_3 , H_2S) в предельно допустимых концентрациях в неингибированном воздухе все изучаемые металлы имеют локальные поражения поверхности (рисунки 2 а, б). На меди, к тому же, образуются продукты коррозии фиолетового цвета с плохой адгезией к подложке, которые исчезают в присутствии ингибитора ИФХАН-114 ($\text{H} = 100 \%$, 240 ч). Защитная эффективность ИФХАН-114 составляет 99 % - на меди, 60 % - на латуни (таблица 1). Совместное присутствие всех трех СК в концентрациях в три раза превышающих предельно допустимые защитная эффективность составляет 95 % - на меди, 93 % - на латуни (таблица 1).

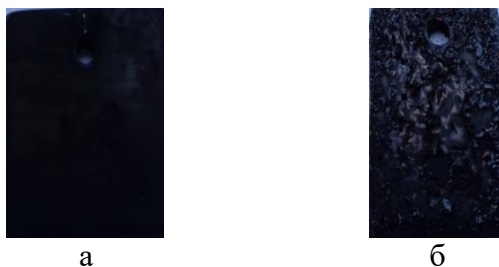


Рис. 2. Состояние поверхности: а – латуни Л62, б – меди М2 после 10-ти суточного воздействия атмосферы, содержащей 0,2 об. % CO_2 , $20 \text{ мг/м}^3 \text{ NH}_3$ и $10 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ (комнатная температура), $\text{H} = 100\%$.

На рисунке 3 приведены данные, характеризующие защитную эффективность ИФХАН-114 при коррозии в течение 10 суток моделей гальванопар в присутствии трех исследуемых СК в концентрациях, соответствующих предельно допустимым для животноводческих помещений.

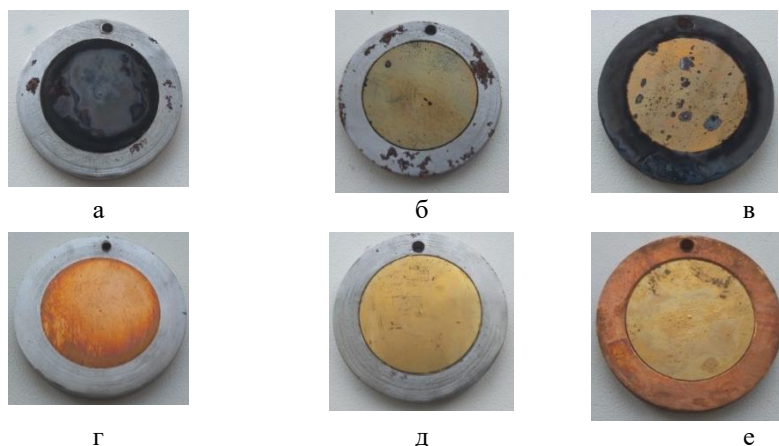


Рис. 3. Характер поражения поверхности составляющих макропар сталь/медь (а, г), сталь/латунь (б, д) и медь/латунь (в, е) после 240 ч воздействия воздушной атмосферы, содержащей одновременно 0,2 об. % CO_2 + $20 \text{ мг/м}^3 \text{ NH}_3$ + $10 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$, в отсутствие (а, б, в) и в присутствии (г, д, е) ингибитора ИФХАН-114 при $\text{H} = 100\%$.

Как следует из рисунка 3, в макропаре сталь-медь на стали видны небольшие поражения, на меди - сплошная язва, покрытая слоем CuO . В паре сталь-латунь на стали наблюдаются многочисленные питтинги, латунь на 60-70% покрыта язвами. В макропаре медь - латунь

медь покрыта налетом черного цвета (CuO), на латуни образуются питтинги. В присутствии ИФХАН-114 поверхности металлов, составляющих гальваническую пару, не претерпели морфологических изменений. В таблице 2 обобщены данные по величине Z (%) ИФХАН-114 для исследуемых гальванопар. ЛИК особенно эффективен в атмосфере NH₃ для пары медь/латунь (Z = 85 %) и в атмосфере NH₃ + H₂S для гальванопары сталь/медь (Z = 88 %).

Таблица 2. Зависимость величины Z (%) ИФХАН-114 от природы СК в парогазовой фазе и типа гальванопары, H = 100 %, продолжительность испытаний 240 ч.

Природа СК в газовой фазе	Защитная эффективность ИФХАН-114, Z (%), для гальванопар:		
	сталь/медь	сталь/латунь	медь/латунь
NH ₃	69	83	85
H ₂ S	59	76	77
NH ₃ + H ₂ S	88	81	67

Таким образом, ИФХАН-114, согласно гравиметрическим исследованиям, эффективно защищает от коррозии медь и латунь в атмосферах со 100 %-ной относительной влажностью, при наличии стимуляторов коррозии, присутствующих как отдельно, так и совместно. ИФХАН-114 эффективен при защите макрогальванических пар в агрессивных атмосферах. Следовательно, можно говорить о частичной универсальности этого ингибитора по критериям, приведенным выше.

Список использованной литературы

1. Ebenso E.E., Ouraishi, M.A. Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review//Int. j. Corros. Scale Inhib. 2018. v.7, № 2, pp. 126 – 150.
2. Данякин Н.В., Суруга А.А. Современные летучие ингибиторы атмосферной коррозии (обзор)// Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2017. – Т.13. – № 1. С.1 – 7.
3. Михайлов А. А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. – Тамбов. – Изд-во Першина Р.В. – 2016. – 555 с.
4. Вигдорович В. И., Князева Л.Г., Зазуля А. Н., Кузнецова Е. Г., Андреев Н. Н., Урядников А. А., Дорохов А. В. Использование летучего ингибитора ИФХАН – 118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии // Российская сельскохозяйственная наука. – 2016 - №1. – С. 65-68.
5. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования от атмосферы животноводческих помещений // Российская сельскохозяйственная наука. – 2017 - №1 с. 55-58.
6. Справочник фермера/ В. Н. Кузьмин, В. Ф. Федоренко, С.Н. Сазонов. – М.: Росинформагротех, – 2013 – 616 с.
7. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Об одном из возможных путей повышения эффективности ингибиторной защиты// Практика противокоррозионной защиты. – 2005. – № 3(37) – С. 17 - 22.
8. Киченко С.Б., Киченко А.Б. К вопросу об оценке комплексной эффективности ингибиторов коррозии//Практика противокоррозионной защиты. – 2005. – №3 (37). – С. 24 – 28.
9. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Об ингибиторах сероводородной коррозии, обладающих и не обладающих защитным действием в парогазовой фазе// Практика противокоррозионной защиты. – 2007, №1 (43). – С. 24 – 28, 12 – 17.
10. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G. Universality of volatile corrosion inhibitors in terms of agricultural production requirements. Russian Agricultural Sciences. 2019. Т. 45. № 3. С. 307.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г. Универсализм летучих ингибиторов коррозии применительно к требованиям сельскохозяйственного производства. Российская сельскохозяйственная наука. 2019. № 2. с. 64-68.
12. Вигдорович В. И., Князева Л.Г., Зазуля А. Н., Кузнецова Е. Г., Андреев Н. Н., Урядников А. А., Дорохов А. В. Использование летучего ингибитора ИФХАН – 118 для защиты сельскохозяйственного

оборудования от атмосферной коррозии // Российская сельскохозяйственная наука. – 2016 - №1 с. 65-68.

13. Вигдорович В. И., Князева Л.Г., Зазуля А. Н., Прохоренков В. Д., Дорохов А. В., Кузнецова Е. Г., Урядников А. А. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования от атмосферы животноводческих помещений // Российская сельскохозяйственная наука. – 2017 - №1 с. 55-58.

References

1. Ebenso E.E., Ouraishi, M.A. Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review // Int. j. Corros. Scale Inhib. 2018. v.7, no. 2, pp. 126 - 150.
2. Danyakin N.V., Curuga A.A. Modern volatile inhibitors of atmospheric corrosion (review) // Electronic scientific journal of Kursk State University. - 2017. - Т.13. - No. 1. С.1 - 7.
3. Mikhailov AA, Panchenko Yu.M., Kuznetsov Yu.I. Atmospheric corrosion and metal protection. - Tambov. - Publishing house of Pershin R.V. - 2016. -- 555 p.
4. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznetsova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A., Dorokhov A.V. protection of agricultural equipment from atmospheric corrosion // Russian agricultural science. - 2016 - No. 1. - S. 65-68.
5. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Prokhorenkov V.D., Dorokhov A.V., Kuznetsova E.G., Uryadnikov A.A. The use of volatile inhibitors of the "IFKHAN" type for the protection of steel equipment from the atmosphere of livestock buildings // Russian agricultural science. - 2017 - No. 1 p. 55-58.
6. The farmer's handbook / VN Kuzmin, VF Fedorenko, S.N. Sazonov. - М. : Rosinformagroteh, - 2013 - 616 p.
7. Kichenko S.B., Kichenko A.B. On one of the possible ways to increase the effectiveness of inhibitor protection // Practice of anti-corrosion protection. - 2005. - No. 3 (37) - P. 17 - 22.
8. Kichenko S.B., Kichenko A.B. To the question of assessing the complex effectiveness of corrosion inhibitors // Practice of anti-corrosion protection. - 2005. - No. 3 (37). - S. 24 - 28.
9. Kichenko S.B., Kichenko A.B. About inhibitors of hydrogen sulfide corrosion, possessing and not possessing a protective effect in the vapor-gas phase // Practice of anticorrosion protection. - 2007, No. 1 (43). - S. 24 - 28, 12 - 17.
10. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G. Universality of volatile corrosion inhibitors in terms of agricultural production requirements. Russian Agricultural Sciences. 2019.Vol. 45.No. 3.P. 307.
11. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G. The universalism of volatile corrosion inhibitors as applied to the requirements of agricultural production. Russian agricultural science. 2019. No. 2. p. 64-68.
12. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznetsova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A., Dorokhov A.V. protection of agricultural equipment from atmospheric corrosion // Russian agricultural science. - 2016 - No. 1 p. 65-68.
13. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Prokhorenkov V. D., Dorokhov A. V., Kuznetsova E. G., Uryadnikov A. A. Use of volatile inhibitors of the "IFKHAN" type to protect steel equipment from the atmosphere of livestock buildings // Russian agricultural science. - 2017 - No. 1 p. 55-58.

CORROSION AND SURFACE TREATMENT IN INDUSTRY: HISTORY AND INSIGHT INTO FUTURE

Alec Groysman

Technion (The Israel Institute of Technology), Haifa, Israel

E-mail: alecgroysman@gmail.com

Website: www.alecgroysman.com

The aim of this lecture is to analyze how corrosion is influenced by surface treatment of metals. Definition of corrosion as a process of interaction between a metal and the environment shows that this spectacle either begins from or occurs on the surface of a metal. *Surface treatment*, or *surface preparation*, or *surface cleaning*, is a broad range of industrial, field and laboratory procedures that alter the surface of manufactured articles to achieve certain properties.

Historically, people began treating a surface of metals by different manners for diverse purposes. Probably, metallurgists were the first who thermally treated metal surface to improve its mechanical and physical properties, e.g., hardness. The purposes of surface treatment are improving resistance to corrosion, wear, fatigue, galling, and tarnish, adhesion or wettability properties, basis for subsequent coatings or paintings, appearance and aesthetic properties, blanching (coinage), modification of electrical conductivity and magnetic properties, removing burrs and other surface flaws, burnishing, solderability, hardness, and control roughness and the surface friction. In limited cases, some of surface treatment techniques are used to restore original dimensions to salvage or repair articles.

Surface phase is differentiated from the bulk phase of materials which lead to the appearing of disciplines of *surface science and engineering*, *surface metrology*, and *tribology* which are intensively developing for robust design.

The following surface treatment methods are used in industry: bluing, electrofinishing, electroplating, passivation, blacksmithing, browning, metal coloring, tempering passivation, phosphatizing (phosphating, bonderizing, parkerizing), conversion coatings, galvanizing, tinning, aluminizing, gilding, flame treatment, corona (Not Covid19!) treatment (air plasma), thermal spraying, and vacuum coating technology.

Advanced heat sources like plasma, laser, ion, electron, microwave, solar beams, pulsed arc, pulsed combustion, spark, friction and induction are developing. Almost all types of materials, including metals, ceramics, polymers, and composites can be coated.

Many industries use metal finishing in their manufacturing processes including automotive, electronics, aerospace, biomedical, chemical, hardware, jewelry, and telecommunications, to name a few. There is no industry where surface treatment is not used in one way or another.

Plasma electrolytic oxidation (microarc oxidation), microbiological treatment of rusted surface, and biofilm coatings are relatively new. Plating and Nano technologies are intensively developing. Numerous physicochemical methods are used and will be used for detection of surface treatment mechanism on micro level. Surface cleaning and passivation, safety and environmental problems are an integral part of surface treatment of equipment in all industries which should be included in corrosion management in all industries and enterprises.

Keywords: *surface treatment, surface cleaning, passivation, corrosion management.*

УДК 620.197.3
ББК 24.57

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ИСПЫТАНИЙ ПО ОЦЕНКЕ УСЛОВИЙ
ВНУТРЕННЕЙ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБЪЕКТОВ ДОБЫЧИ ГАЗА
IMPROVEMENT OF THE COMPLEX OF TESTS TO ASSESS THE CONDITIONS OF
INTERNAL CORROSION FOR THE PROTECTION OF GAS PRODUCTION
FACILITIES**

Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин
D.N. Zapevalov, R.K. Vagapov, K.A. Ibatullin

*ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром
ВНИИГАЗ» (Россия, Московская область)
LLC Gazprom VNIIGAZ (Russia, Moscow region)*

Аннотация: Внутренняя коррозия и защита от нее являются актуальными проблемами на объектах добычи углеводородного сырья. Наличие в добываемых флюидах коррозионно-опасных газов совместно влагой, усиленное повышенными температурами и другими факторами, стимулирует интенсивное развитие коррозии. Проведен анализ методического обеспечения по выполнению коррозионных испытаний и сопутствующих анализов при исследовании коррозии и подборе ингибиторной защиты для условий газовых месторождений.

Abstract: Internal corrosion and protection against it are actual problems at hydrocarbon production facilities. The presence of corrosive gases in the produced fluids together with moisture, enhanced by elevated temperatures and other factors, stimulates the intensive development of corrosion. The analysis of the methodological support for performing corrosion tests and related analyzes in the study of corrosion and the selection of inhibitor protection for the conditions of gas fields is carried out.

Ключевые слова: коррозионные испытания, скорость коррозии, локальная коррозия, коррозионный мониторинг
Keywords: corrosion tests, corrosion rate, local corrosion, corrosion monitoring

Присутствие коррозионно-агрессивных агентов в добываемых на месторождениях и транспортируемых по трубопроводам углеводородных флюидов может отрицательно сказываться на безопасность эксплуатации стальных инфраструктурных объектов добычи газа. Вместе с углеводородами могут добываться и переноситься водные среды, коррозионно-активные газы (диоксид углерода, сероводород и т. д.) и другие опасные компоненты, которые будут контактировать с промышленным оборудованием и трубопроводами, вызывая внутреннюю коррозию [1]. Дополнительные эксплуатационные факторы (температура, кислый pH-фактор, минерализация и др.) будут усугублять протекание углекислотной/сероводородной коррозии, которые являются основными на объектах добычи газа.

Вышеуказанные факторы (температура, минерализация, парциальное давление коррозионных газов и др.) влияют на степень коррозионной агрессивности среды. Поэтому при оценке опасности сероводородной (СВК) или углекислотной (УКК) коррозии важным является корректный выбор исходных эксплуатационных условий, опирающийся на сбор и анализ исходных данных. Правильный выбор испытательных сред по результатам обработки начальных условий является залогом того, что результаты будут адекватно отражать реальную ситуацию на объекте добычи газа. Установление коррозионной активности, стойкости стали и эффективности применения ингибиторов коррозии производится на основе имитационных испытаний, результатом которых являются данные по скорости коррозии. Основной комплекс испытаний при коррозионных проявлениях может быть реализован в лабораторных условиях с имитацией конкретных эксплуатационных сред и условий добычного объекта.

Следует отметить, что в газопроводной трубопроводной системе коррозия может возникнуть [2]: в нижней части трубы при скоплении влаги (bottom-of-line corrosion, BOL) или в верхней части трубы при конденсации влаги (top-of-line corrosion, TOL). TOL коррозия характерна именно для газовых месторождений, что отличает коррозионно-агрессивные условия газовых объектов от нефтяных. В условиях промышленных добычи и транспорта

влажного неподготовленного газа, либо в верхней части скважины, либо при выходе из скважины, пары воды в газовой фазе конденсируются на внутренней поверхности трубы из-за охлаждения и возникновения градиента температур между потоком влажного газа и окружающими условиями, что приводит к появлению и развитию ТОЛ коррозии.

Как было указано выше, основные параметры, которые определяют коррозионную агрессивность и, соответственно, моделируются при выполнении имитационных испытаний, требуют корректного выбора, особенно с учетом их изменения в процессе эксплуатации месторождения. Например, давление и температура претерпевают изменение за время работы объектов добычи газа. Уменьшение общего давления, которое, в свою очередь, влияет на изменение парциального давления CO_2 , может происходить, как со временем эксплуатации, так и по мере движения по трубопроводной системе. В большей степени на изменение температурного фактора в сторону снижения оказывает протяженность транспортировки добываемых углеводородов по трубопроводной системе. Парциальное давление CO_2 , являясь производным параметром общего давления добываемого продукта и содержания CO_2 в добываемом газе, может быть различным и существенно отличаться в пределах месторождения, где эксплуатируются различные продуктивные пласты (с отличающимися концентрациями CO_2).

От правильности выбора водной среды будет зависеть корректность и точность полученных при испытании значений скорости коррозии. Присутствие анионов (хлорид-, сульфат-анионов и др.) сказывается на возникновение и развитие локализации коррозии. Содержание гидрокарбонат-аниона влияет на возможность образования и свойства пленки продуктов коррозии (при УКК - в виде карбонатов железа и кальция), которые могут обладать определенным защитным эффектом. На значение рН-фактора оказывает влияние количество кислых газов. Например, растворимость CO_2 и переход в водную фазу в виде гидрокарбонат-аниона будет зависеть от общей минерализации среды. Показатель рН-фактор будет либо, подкисляя среду, интенсифицировать коррозию и растворять (предотвращать образование) продуктов коррозии, либо, подщелачивая среду, способствовать образованию защитных плёнок с коррозионными продуктами и затормаживать протекание коррозионных процессов. При создании модели водной фазы важно соблюсти ее катионно-анионный баланс. Пример статистической обработки минерализации воды за период эксплуатации и отбора водных сред был представлен в [3]. Определяется наиболее типичный для условий среды разброс данных по минерализации. Проводится анализ того, как менялся состав воды со временем эксплуатации. Данные по минерализации среды, имеющие наибольшие статистические показатели, подвергаются обработке на катионно-анионный состав.

Большая часть коррозионных испытаний при оценке агрессивности среды и подборе ингибиторной защиты от коррозии выполняется в лабораторных и автоклавных условиях с имитацией эксплуатационных сред и условий добычного объекта (таблица 1). Большинство испытаний проводится в водной (водно-углеводородной) средах: статические условия испытаний направлены на имитацию застойных и тупиковых мест, а динамические – для условий движения жидкостного потока по трубопроводной системе [4-5]. Данные испытания относятся к нижней части сечения трубы при скоплении влаги (ВОЛ коррозия). Как видно из таблицы 1, при испытаниях Bubble Test и в U-образная ячейка (с перемешиванием) углеродистая сталь Ст20 корродирует с высокой скоростью (до 0.8 мм/год). В условиях отсутствия контакта с водной фазой коррозия не происходит: скорость коррозии меньше 0.1 мм/год, который является пограничным значением. При автоклавных испытаниях моделируются парциальные давления коррозионно-опасных газов и температурные режимы. Для условий УКК скорость коррозии составляет 0.44 мм/год.

Основным и наиболее опасным видом коррозии при добыче и транспортировке газа являются условия ТОЛ коррозии. Как показывают наши испытания (таблица 2) скорость локальной коррозии углеродистой (низколегированной) стали при конденсации влаги в

условиях УКК может достигать до 1-2 мм/год. Одновременно с этим общая коррозия может оставаться на низком уровне (менее 0.1 мм/год). Стойкой к локализации коррозии, характерной для ТОЛ коррозии, проявила только нержавеющая сталь 12Х18Н10Т.

Таблица 1. Данные комплекса испытаний при УКК с различными коррозионными условиями в водной фазе (с минерализацией 1,2 г/л) на стали Ст20 при 20-30°С.

Тип испытания	Параметры испытаний	Условия испытаний / условия измерения	Скорость коррозии, мм/год
Водная фаза (ВОЛ коррозия), с барботированием CO ₂	Bubble Test	С углеводородом	0.7 – 0.8
	U-образная ячейка с перемешиванием	Без углеводорода	0.17 – 0.39
Паровая фаза	Над водным раствором	Без контакта с водной фазой	0.008 – 0.013
При конденсации влаги (ТОЛ коррозия)	Закачка CO ₂ , градиент температур (для конденсации влаги)	Общая коррозия	0.010 – 0.015
		Локальная коррозия	0.3 – 0.9
Автоклавные испытания (водная фаза, ВОЛ коррозия)	P (CO ₂): 0,05 - 0,26 МПа	При давлении и температуре	0.13 – 0.44

По результатам испытаний было установлено, что основными интенсифицирующими локальные дефекты при ТОЛ коррозии параметрами являются:






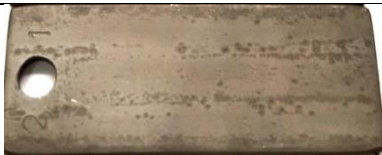

- повышение температуры, которая усиливает конденсацию и количество влаги на поверхности стали;
- гетерогенность поверхности, например зона сварного шва, которая подвергается локальной коррозии сильнее (по сравнению с остальной частью трубы);
- присутствие CH₃COOH, которая подкисляет конденсационную жидкость и растворяет (предотвращает образование) продуктов коррозии.

Было установлено, что в водно-спиртовом растворе ТОЛ коррозии тоже интенсивно протекает. В отличие от водных условий испытаний (ВОЛ коррозия), когда добавление спирта может напрямую (в некоторой степени) уменьшать процессы разрушения стали (по причине замены коррозионной воды на спирт), в условиях конденсации жидкости (ТОЛ коррозии) определяющую роль играет состав сконденсировавшейся на поверхности стали среды, который может отличаться от концентрации спирта в исходном испаряемом водно-спиртовом растворе. Соответствующим образом состав конденсационного слоя (при увеличении содержания спирта) повлияет и на протекание УКК. В присутствии CO₂ при конденсации раствора спирта в воде (до 75%) происходит рост скорости ТОЛ коррозии. Но, начиная с 75-80% концентрации, спирт начинает подавлять протекание УКК в пленке сконденсировавшейся жидкости и наблюдается тенденция к ее снижению.

Важным для изучения механизма коррозионного процесса является использование физических методов анализа, например, метода рентгеновской дифракции, для исследования продуктов коррозии. Образование коррозионных осадков влияет как на протекание коррозии, так и на ингибиторную защиту. При УКК могут образовываться карбонаты железа или кальция, которые могут обладать определенными защитными свойствами. Поэтому важно знать кристаллические или рентгеноаморфные продукты коррозии образуются. В отличие от кристаллических, рентгеноаморфные соединения будут иметь рыхлую структуру

и низкую адгезию к металлической поверхности, что может приводить к активации коррозионного процесса (поддержанию или росту скорости коррозии).

Таблица 2. Скорости протекания коррозионных процессов в условиях конденсации влаги и парциального давления CO₂ (0,1 МПа)

Тип стали / Агрессивная среда / Условия	Скорость общей коррозии, мм/год	Скорость локальной коррозии*, мм/год	Фото стального образца после испытаний
Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т	0,0001	Локальная коррозия отсутствует	
Углеродистая сталь /вода	0,02	0,8	
Углеродистая сталь / вода / Повышенная температура	0,2	1,9	
Углеродистая сталь /водно-спиртовой раствор (ВСР)	0,05	0,8	
Углеродистая сталь / ВСР / повышенная температура	0,09	1,7	
Углеродистая сталь /вода / 1000 мг/л СН ₃ СООН	0.05	1,015	
Углеродистая сталь /вода / сварной шов	0,08	1,6	
*глубинный показатель коррозии (скорость локальной коррозии для углеродистых сталей типа Ст 20 и Х65) рассчитан, исходя из измерения глубины локальных дефектов за времени эксперимента.			

Среди применяемых методов мониторинга коррозии для определения скорости коррозии применяются [2]:

- гравиметрический метод (купоны потери веса);
- датчики электрического сопротивления (ER-датчик);

- датчики линейного поляризационного сопротивления (LPR-датчик).

Вышеперечисленные способы определения скорости коррозии могут применяться не только для контроля коррозии в эксплуатационных условиях (на объектах добычи), но и в лабораторных тестах при проведении коррозионных имитационных испытаний [6]. На рисунке 1 приведены данные наших сравнительных испытаний этих трех методов мониторинга в лабораторных условиях в водной среде. Видно, что скорости коррозии имеют близкие значения через 5 дней испытаний, хотя в первые дни испытаний могут наблюдаться флуктуации и датчики могут показывать отличающиеся значения скорости коррозии. Это может быть связано, как отличием в методах замеров ER-датчика и LPR-датчика, так и с постепенным образованием пленки продуктов коррозии на LPR-датчике

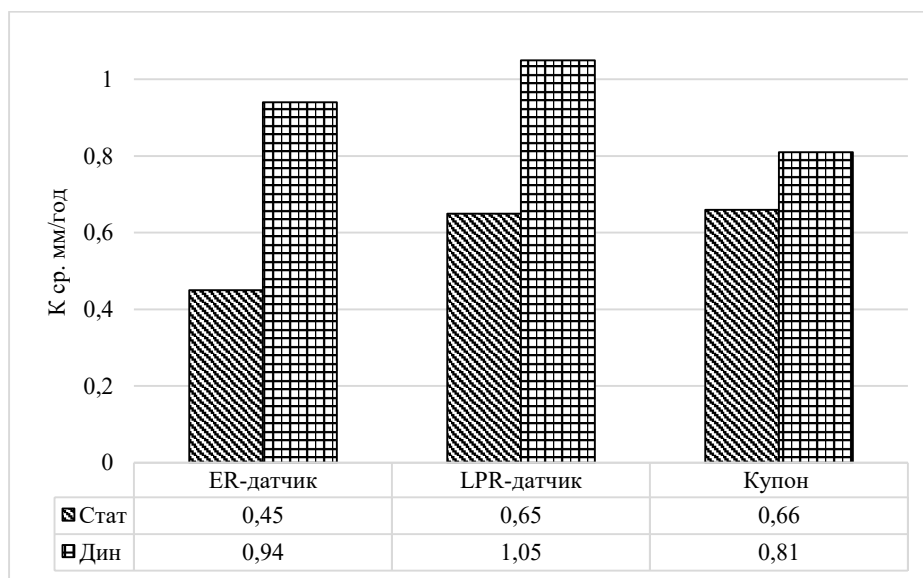


Рис. 1. Скорость коррозии стали при статических и динамических условиях

Список использованной литературы

1. Кантюков Р.Р., Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К. Оценка опасности внутренней углекислотной коррозии по отношению к промышленным оборудованию и трубопроводам на газовых и газоконденсатных месторождениях // Безопасность труда в промышленности. 2021. №2. С. 27-33. DOI: 10.24000/0409-2961-2021-2-56-62
2. Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н. Практические аспекты использования диагностических методов совместно с другими данными контроля коррозии и имитационными испытаниями при эксплуатации объектов добычи газа в коррозионно-агрессивных условиях // Дефектоскопия. 2020, № 7. С. 61-76. DOI: 10.31857/S0130308220070076
3. Федотова А.И., Вагапов Р.К., Запевалов Д. Н., Стрельникова К.О. Методический подход к выбору водных сред газовых месторождений в условиях присутствия CO₂ для оценки их коррозионной агрессивности // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2018. №4. С.59-65. DOI: 10.30713/2411-7013-2018-4-59-65
4. Андреев Н.Н., Сивоконь И.С. Методология лабораторного тестирования ингибиторов углекислотной коррозии для нефтепромысловых трубопроводов // Практика противокоррозионной защиты. 2014. № 4 (74). С. 36-43.
5. Comparison of Laboratory Methodologies to Evaluate Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Pipelines // CORROSION. 2003. V. 59. №10. P. 897-912
6. Вигдорович В.И., Макаров А.П. Контроль коррозионной агрессивности сероводородсодержащих сред и оценка эффективности способов защиты при непрерывной эксплуатации установок нефтегазовых производств // Практика противокоррозионной защиты, 2015. №1 (75). С. 60-71.

УДК 620.193
ББК 24.5

**СЕРОВОДОРОДНАЯ КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**
Справочное руководство

**HYDROGEN SULFIDE CORROSION AND EQUIPMENT PROTECTION IN THE GAS
INDUSTRY**
Reference manual

Л.С. Моисеева¹, А.П. Макаров²
L.S. Moiseeva¹, A.P. Makarov²

¹*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)* (Россия, г. Москва)

¹*Moscow Aviation Institute (National Research University)* (Moscow, Russia)

²*Центральный научно-исследовательский институт коррозии и сертификации*
(Россия, г. Москва)

²*Central Research Institute of Corrosion and Certification*
(Russia, Moscow)

Аннотация. Определена необходимость комплексного подхода для повышения надежности нефтегазового оборудования, эксплуатируемого под давлением сероводородсодержащей среды, в процессе добычи, промышленной подготовки, транспорта и переработки сероводородсодержащей продукции газовых месторождений. Описаны условия эксплуатации состав и коррозионная активность сред газовых производств. Показана тенденция повышения коррозионной активности добываемой продукции ряда сероводородсодержащих месторождений, в связи с их обводненностью и заражением сульфатвосстанавливающими бактериями. Рассмотрены все виды коррозионно-механического разрушения сталей, в соответствии с ГОСТ Р 53679-2009 (ИСО 15156-1:2001), с комментариями. Приведены требования к выбору сталей, согласно ГОСТ Р 53678-2009 (ИСО 15156-2:2003), в зависимости от эксплуатационных условий. Дана характеристика коррозионностойких сталей и сплавов. Даны характеристика и рекомендации к применению металлических, неорганических, полимерных, композитных материалов и защитных покрытий на их основе для применения в условиях воздействия сероводородсодержащих сред. Описаны условия повышения безопасности газовых производств сероводородных месторождений, включая их проектирование, строительство, эксплуатацию, диагностирование и ремонт. Приведена предлагаемая структура и функции службы коррозионной защиты. Показана возможность применения способов коррозионной защиты, включая: Технологические; Электрохимическую; Ингибиторную защиту. Описаны способы коррозионного контроля и виды устройств для их применения в средах, содержащих сероводород. Приведены сведения и показаны виды устройств для проведения коррозионно-механических испытаний материалов и средств защиты в лабораторных, опытно-промышленных и производственных условиях.

Abstract. Necessity of the complex approach for increase of reliability of the oil and gas equipment operated under pressure of hydrogen sulfide containing environment, in the course of extraction, field preparation, transportation and processing of hydrogen sulfide containing products of gas fields is defined. Describes the conditions of operation of the composition and corrosive activity of the environment of gas production. The tendency of increasing corrosive activity of extracted products of a number of hydrogen sulfide fields, in connection with their watering and contamination by sulfate-reducing bacteria. Considered all kinds of corrosion-mechanical degradation of steels, in accordance with GOST P 53679-2009 (ISO 15156-1:2001), with comments. Requirements for the selection of steels, according to GOST R 53678-2009 (ISO 15156-2:2003), depending on operating conditions are given. The characteristics of corrosion-resistant steels and alloys are given. Characteristics and recommendations for the use of metallic, inorganic, polymeric, composite materials and protective coatings based on them for use in conditions of exposure to hydrogen sulfide-containing media are given. The conditions for improving the safety of gas production facilities of hydrogen sulfide deposits, including their design, construction, operation, diagnosis and repair are described. The proposed structure and functions of the corrosion protection service are given. The possibility of using corrosion protection methods, including: Technological; Electrochemical protection; Inhibitor protection. Methods of corrosion control and types of devices for their application in environments containing hydrogen sulfide are described. Information is given and types of devices for corrosion-mechanical tests of materials and means of protection in laboratory, pilot and industrial conditions are shown.

Ключевые слова: сероводород, водородное растрескивание, ингибиторы, покрытия, коррозия.

Keywords: hydrogen sulfide, hydrogen cracking, inhibitors, coatings, corrosion.

Вредное воздействие сероводорода проявляется как пожароопасного, взрывоопасного и сильно ядовитого, вещества. При содержании 0,1% сероводорода в воздухе, быстро возникает тяжелое отравление, а при его вдыхании в значительных концентрациях возможно наступление обморочного состояния или даже смерти от паралича органов дыхания и сердца.

Растворы сероводорода вызывают поверхностную коррозию ряда металлов, но они наиболее опасны тем, что приводят к растрескиванию деталей под напряжением.

20% разведанных нефтегазовых месторождений содержит сероводород [1].

Вероятность разрушения стальных изделий и аварий оборудования, работающего под давлением в результате спонтанного растрескивания или расслоения материала труб и оборудования под влиянием сероводорода значительно выше, чем в отсутствии H_2S .

В настоящее время большинство месторождений Урала, Поволжья, Сибири,



характеризующуюся высокой степенью обводненности добываемой продукции (до 70...98 %) и образованием сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ).

Из истории эксплуатации сероводородных газовых и нефтегазовых месторождений, промыслов и газоперерабатывающих заводов известны многочисленные аварии и катастрофы. Наиболее опасны они для оборудования, работающего под давлением [2].

Рис. 1. Пожар буровой установки на сероводородном газовом месторождении

В процессе добычи газа, УВ конденсата и нефти, содержащие кроме H_2S , CO_2 , поступают растворы солей, органических кислот, усиливающих коррозионную активность продукции. Также, для интенсификации добычи и переработки УВ продукции, применяются реагенты, в частности, растворы соляной кислоты, метанола, гликолей, минеральных и органических щелочей, совместно с сероводородом значительно ускоряющие коррозию. Исходя из выше изложенного, отдельно рассмотрены варианты коррозии сероводородных объектов:

- низкотемпературную сероводородную коррозию;
- коррозию в сероводородсодержащих средах, содержащих агрессивные примеси;
- высокотемпературную коррозию в среде, содержащей газообразную и жидкую серу.

Особенности сероводородной коррозии состоят в следующем:

- протеканием коррозии в несколько последовательных и параллельных стадий;
- различием механизмов коррозии в газообразных (УВ газ) и жидких (нефть и УВ конденсат), заключающееся в механизмах взаимодействия системы металл - H_2O - H_2S . В присутствии жидких УВ, даже в равновесных условиях могут протекать несколько реакций с образованием разных соединений. При концентрации сероводорода до 2,0 мг/л, образуются сульфиды, состоят из троилита Fe_7S_8 и пирита FeS .

На коррозионную активность влияет физическая и физико-химическая неоднородность границы раздела металл – электролит, приводящая к гетерогенности процесса коррозии.

Ускорение коррозии оборудования многих промыслов связано с действием СВБ и продуктов их жизнедеятельности - сероводорода и сульфида железа. Под влиянием СВБ образуются многочисленные язвы, со скоростью локальной коррозии до 5...10 мм/год.

Для сред, содержащих сероводород и CO_2 наиболее характерны виды коррозии:

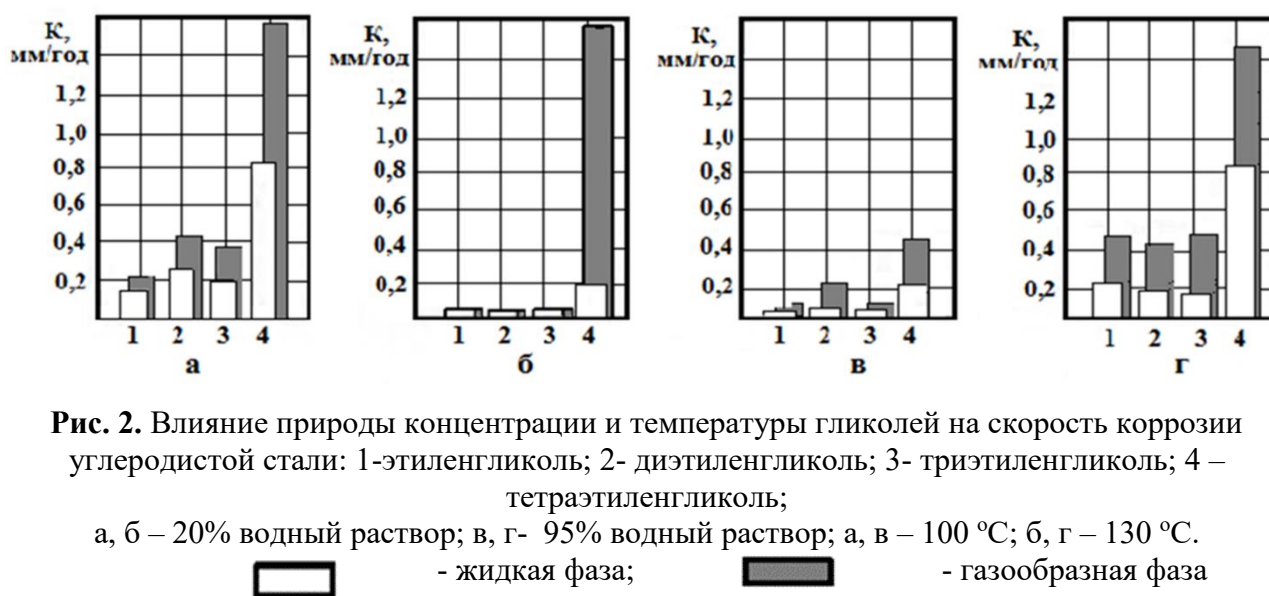
- язвенная коррозия, вызывающая глубокое поражение участка поверхности металла ограниченной площади, обычно под слоем отложений;
- точечная (питтинговая) коррозия (при одновременном присутствии H_2S и Cl), возможно приводящая к сквозному разрушению стальной стенки;
- коррозионное растрескивание под напряжением и локализация коррозионных процессов;
- наводороживание прокатных изделий, приводящее к расслоениям и ступенчатому растрескиванию.

Таблица 1.

Скорость коррозии образцов из Ст. 3 в модельных средах

№ раствора	Состав раствора	Скорость корр. г/(м ² ×ч)
I	УВ ¹ +0,5 н NaCl - (1:5)	0,98
II	УВ + пластовая вода (1:1)	0,08
III	УВ + 0,5 н NaCl - (1:5) + H ₂ S (600 - 700 мг/л)	2,96
IV	УВ + пластовая вода (1:1) + H ₂ S (600 - 700 мг/л)	1,23

Коррозия под действием растворов гликолей (моно, ди, три- и тетраэтиленгликоль) проявляется в виде язвенных поражений углеродистых и низколегированных сталей в концентрированных растворах (95—100%) скорость коррозии монотонно повышается с увеличением температуры в жидкой, и в паровой фазе, независимо от природы гликоля.

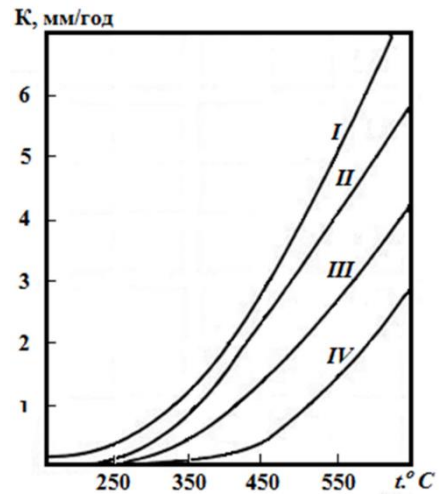


Коррозия углеродистых и низколегированных сталей под действием растворов неорганических оснований значительна в интервале $8,5 < pH < 11,5$. При температуре (выше 50°C) и высоком уровне механических напряжений возникает опасность щелочного коррозионного растрескивания. Трещины, появляются после 5 — 12 лет эксплуатации, как правило, в зоне сварного шва и распространяются межкристаллитно.

Высокотемпературная коррозия в среде, содержащей газообразную и жидкую серу. Коррозия стального оборудования возникают в процессе получения элементарной серы из сероводорода, протекающем при температурах 240 – 410 °С.

В процессе повышения температуры скорости коррозии углеродистой стали при 260 и 410 °С в парах серы увеличивается с 0,5 до 12 мм/год.

Рис. 3. Скорость коррозии различных сталей в зависимости от температуры в среде, содержащей 1,5% H₂S, 98,5 N₂. и степени легирования I – Ст. 3; II - X5ВФ; III- 0X13; IV - X18Н9Т



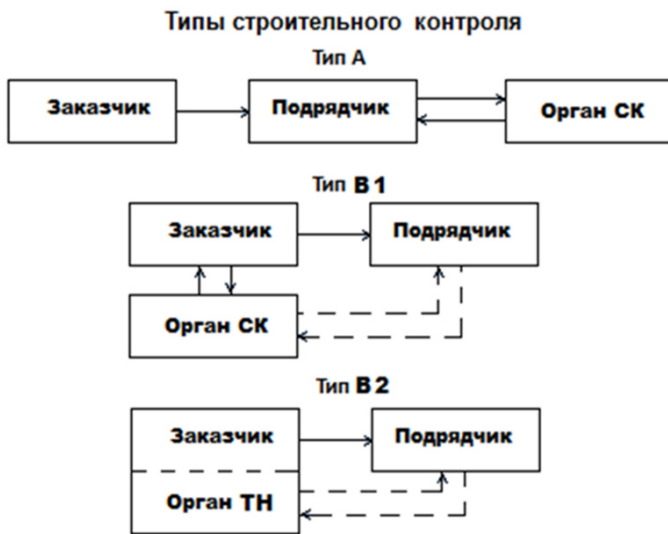
Согласно ГОСТ Р 53678-2009 (ИСО 15156-2:2003), установлены следующие виды коррозионно-механического разрушения сталей: Водородное растрескивание; Ступенчатое растрескивание; Коррозионное растрескивание под напряжением; Сероводородное растрескивание под напряжением; Водородное растрескивание, ориентированное по напряжению; Растрескивание мягкой зоны.



Рис. 4. Ступенчатое растрескивание стенки трубы

Выбор и аттестацию углеродистых и низколегированных сталей, некоторых видов чугунов для сред содержащих сероводород, требуется производить в соответствии с ГОСТ Р 53679-2009 (ИСО 15156-1:2001) [3]. Выбор сталей производится с учетом требований к сварным соединениям, твердости металла и химическому составу сталей и результатами их коррозионно-механических испытаний.

Рис.5. Типы органов строительного контроля



Безопасность эксплуатации любых нефтегазовых объектов возможна, только если вопросы ее обеспечения решаются на всех стадиях их производства, включая: проектирование; строительство; эксплуатацию; реконструкцию; и ремонты. Особое внимание необходимо уделять сероводородным объектам. Надзор за деятельностью ОПО в России осуществляет Ростехнадзор. В процессе проектирования, строительства, пуска в эксплуатацию, реконструкции, капитальному ремонту ОПО осуществляет орган строительного контроля (СК).

Рис. 6.

Схема организации строительного контроля на ОПО



Важную роль в обеспечении безопасности строящихся объектов, выполняет входной контроль материалов и комплектующих изделий, а также пооперационный и приемочный контроль производителей работ с привлечением соответствующих лабораторий.

Обоснование выбора конструкционных материалов и методов защиты от коррозии в сероводородсодержащих средах проводят с учетом механических и химических свойств материалов, условий работы оборудования в контакте с сероводородсодержащими средами и характера разрушения материалов. Из высоколегированных сталей наибольшее распространение получила сталь 10X18H10T (ЭП 502), ГОСТ 11068-81, но для более жестких условий эксплуатации рекомендованы стали марок: 03X17H14M3, ГОСТ 5949-75; 10X11H23T3MP (ЭП33), ТУ 14-1-2918-80, а также железоникелевые, никелевые, титановые и алюминиевые сплавы.

Из полимерных материалов наиболее стойки в H_2S – средах детали из фторопласта, а также композитные изделия на основе стеклопластиков.

Также применяются детали из стеклянных и керамических материалов.

В качестве защитных покрытий из полимеров, перспективно применение кремнийорганических соединений, а также включающие кремнийорганику, силикатно-цинковые и силикатно-алюминиевые композитные покрытия.

Из металлических защитных покрытий наиболее перспективны газотермические покрытия, получаемые сверхзвуковым напылением (HVOF). А также, термодиффузионные покрытия на основе цинка, эффективные для защиты термоупрочняемого крепежа, а также покрытия, на основе: Cr; Zn; Ni; Cr + Zn; Ni + Cu; Cr + Ni и ряда других [4].

Электрохимические способы защиты не всегда эффективна для защиты подземных магистральных газопроводов, потому необходимо совершенствование этого метода.

Ингибиторная защита стального оборудования предприятий, добывающих, транспортирующих и перерабатывающих сероводородную продукцию, широко распространена.

Существуют следующие способы подачи ингибиторов коррозии: - постоянного дозирования; - периодического дозирования; - рассредоточенного дозирования.

Установлено, что зачастую результаты, полученные в лабораторных условиях при испытании ингибиторов в модельных сероводородсодержащих средах, не согласуются с показателями, полученными в реальных условиях эксплуатации [4].

Большая часть распространенных в промышленности ингибиторов сероводородной коррозии представляет собой органические азотсодержащие соединения, в частности амины и их производные. Комплексная оценка защитных свойств ингибиторов, предназначенных для защиты стального оборудования возможна только после проведения их лабораторных испытаний, согласно требований ГОСТ Р53678-2003 (ИСО 15156-2; 2003).

Выявлен достаточно высокий эффект последствия ингибиторов «Инкоргаз21Т» и «Додиген 4482-1». Эффективность ингибирования указанных ингибиторов составляет соответственно 96,1% и 73,7%.

Способы контроля и исследования процессов сероводородной коррозии

Контроль коррозии оборудования, эксплуатируемого в сероводородсодержащих средах, является очень важной составляющей в комплексе мер, направленных для предотвращения аварийных ситуаций, повышения надежности и долговечности производственных объектов.

На производствах и установках, сероводородных объектов вместе с известными методами контроля, используются и совершенствуются специфические способы, предназначенные для сигнализации растрескивания, наводороживания и скорости поверхностной и локальной коррозии.

Исследования процессов коррозии и защиты принципиально разделяются на следующие: - лабораторные; - опытно-промышленные; - производственные; - ускоренные; - специальные виды испытаний.

Выводы

1. Показана необходимость применения комплекса мер по повышению безопасности сероводородных газовых объектов.
2. Описаны различные особенности и виды коррозионно-механического разрушения сталей в средах, содержащих сероводород.
3. Приведена эффективность различных организационных факторов, способов защиты от коррозии и коррозионных испытаний.

Литература

1. Макаров А.П. Анализ стресс-коррозионных разрушений стальных изделий и средств защиты. // Международная конференция, посвящённая 110-летию со дня рождения чл. – корр. АН СССР Г.В. Акимова. Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии. М.: 2011.
2. Вигдорович В.И., Макаров А.П., Скрынникова Е.А. Использование ряда композиционных защитных покрытий для торможения сероводородного растрескивания углеродистых сталей в среде NACE, насыщенной сероводородом. // Ж. Коррозия: материалы, защита. №3. М.: 2017.
3. ГОСТ Р 53679-2009 (ИСО 15156-1:2001) Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 1. Общие принципы выбора материалов, стойких к растрескиванию.
4. Вигдорович В.И., Макаров А.П. Контроль коррозионной агрессивности сероводородсодержащих сред и оценка эффективности способов защиты при непрерывной эксплуатации установок нефтегазовых производств. // Ж. «Практика противокоррозионной защиты», №1 (75) М.: 2015.

References

1. Makarov A.P. (2011, May) Analysis of Stress-Corrosion Failures of Steel Products and Protective Equipment. In *Fundamental Aspects of Corrosion Material Science and Metal Protection from Corrosion*. International conference dedicated to the 110-th anniversary since the birth Corresponding Member USSR Academy of Sciences G.V. Akimov. Moscow.
2. Vigdorovich V. I., Makarov A. P., Skrynnikova E. A. (2017). The use of a number of composite protective coatings for inhibition of hydrogen sulfide cracking of carbon steels in the NACE medium saturated with hydrogen sulfide. // *J. Corrosion: materials, protection*. №3.
3. Vigdorovich V.I., Makarov A.P., Skrynnikova E.A. The use of a number of composite protective coatings for inhibition of hydrogen sulfide cracking of carbon steels in NACE medium saturated with hydrogen sulfide..
3. Petroleum and gas industry. Materials for use in environments containing hydrogen sulfide in oil and gas production. Part 1. General principles for the selection of materials resistant to cracking (2009). GOST R 53679-2009 (ISO 15156-1:2001).
4. Vigdorovich V.I., Makarov A.P. Control of corrosion aggressiveness of hydrogen sulfide-containing environments and evaluation of efficiency of protection methods at continuous operation of installations of oil and gas productions. *Theory and Practice Corrosion Protection*, №1 (75).

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕГРАДАЦИИ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ ТРУБНОГО СОРТАМЕНТА ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ КАТОДНОГО ВОДОРОДА И РАБОЧЕГО ДАВЛЕНИЯ В
ТРУБОПРОВОДЕ**

**ANALYSIS OF THE PROCESS OF DEGRADATION OF THE STRENGTH
CHARACTERISTICS OF FERRITE-PEARLITE STEELS OF THE PIPE RANGE UNDER
THE INFLUENCE OF CATHODIC HYDROGEN AND WORKING PRESSURE IN THE
PIPELINE**

Хижняков В.И., Негодин А.В.

Khizhnykov V. I., Negodin A.V.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, (Россия, г. Томск)

Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering (Russia, Tomsk)

Аннотация: Проведенный анализ опубликованного материала свидетельствует о том, что абсорбируемый стенкой трубы водород накапливается в дефектах кристаллической решетки (ловушках) - микрополостях по границам зерен вблизи катодно защищаемой поверхности, на глубине 0,17 – 0,3 мм. Принято считать, что возрастающее давление молекулярного водорода в ловушках является основной причиной формирования очагов стресс-коррозионных дефектов. Результаты проведенных экспериментально-расчетных исследований свидетельствуют о том, что рост давления молекулярного водорода в ловушках не является определяющим, скорее это побочный процесс. Наиболее вероятно, что водородное охрупчивание приповерхностного слоя стенки катодно-защищаемой трубы состоит в уменьшении когезионной прочности ОЦК решетки трубной стали за счет протонов, внедряющихся в кристаллическую решетку под воздействием катодного тока перезащиты. Для исключения (снижения до контролируемого минимума) электролитического наводороживания приповерхностного слоя стенки трубы предложено помимо измерения величины защитного потенциала, измерять плотность тока катодной защиты и не допускать протекание на катодно защищаемой поверхности выделения катодного водорода, когда плотность тока катодной защиты в 7 и более раз превышает плотность предельного тока по кислороду.

Abstract: The analysis of the published material indicates that the hydrogen absorbed by the pipe wall accumulates in the crystal lattice defects (traps) - micro-cavities along the grain boundaries near the cathodically protected surface, at a depth of 0,17 – 0,3 mm. It is generally assumed that the increasing pressure of molecular hydrogen in the traps is the main reason for the formation of foci of stress-corrosion defects. The results of the experimental and computational studies indicate that the increase in the pressure of molecular hydrogen in the traps is not decisive, but rather a side process. It is most likely that the hydrogen embrittlement of the near-surface layer of the wall of the cathodically protected pipe consists in a decrease in the cohesive strength of the BCC lattice of pipe steel due to protons embedded in the crystal lattice under the influence of the cathodic overcurrent. To exclude (reduce to a controlled minimum) electrolytic hydrogenation of the near-surface layer of the pipe wall, it is proposed to measure the current density of the cathodic protection in addition to measuring the value of the protective potential, and to prevent the release of cathodic hydrogen on the cathodically protected surface, when the current density of the cathodic protection is 7 or more times higher than the density of the oxygen limit current.

Ключевые слова: магистральные трубопроводы; катодно-защищаемая поверхность; сталь трубного сортамента; стресс-коррозионные трещины; кристаллическая решетка; защитный потенциал; плотность тока катодной защиты; плотность предельного тока по кислороду.

Keywords: main pipelines; cathodically protected surface; pipe grade steels; stress-corrosion cracks; crystal lattice; protective potential; cathodic protection current density; oxygen limit current density.

Деградация прочностных характеристик феррито-перлитных сталей трубного сортамента в процессе длительной эксплуатации магистральных трубопроводов в

большинстве случаев определяется величиной пульсирующего давления в трубопроводе и степенью электролитического наводороживания стенки трубопровода, когда под воздействием тока катодной перезащиты на внешней поверхности трубопровода протекает процесс катодного разложения воды с выделением ад-атомов водорода: $H_2O + e \rightarrow OH^- + H_{адс}$. Высокая концентрация ад-атомов водорода на поверхности трубопровода способствует их хемосорбции – переходу электронов от $H_{адс}$ в структуру трубной стали: $H_{адс} - e \rightarrow H^+$ и проникновению протонов в стенку трубы. Межионное расстояние ОЦК-решетки трубной стали составляет $2,88 \text{ \AA}$, а размер протонов на 5 порядков меньше – 10^{-5} \AA . Поэтому приповерхностный слой стенки трубы при перезащите насыщается протонами. Протонированные атомы водорода в стенке трубы, в области с совершенной решеткой, создают поле напряжений за счет искажения совершенной решетки (рис. 1-А). Диффузионно-подвижный (протонотравный) водород скапливается в растянутой приповерхностной зоне наружной поверхности стенки трубы, преимущественно в зонах максимальных напряжений, вблизи микро- и макропор (рис. 1-Б). Микро- и макропоры вблизи катодно-защищаемой поверхности, как и другие дефекты на внешней поверхности трубы, являются концентраторами напряжений, вблизи которых в первую очередь накапливается диффузионно подвижный водород.

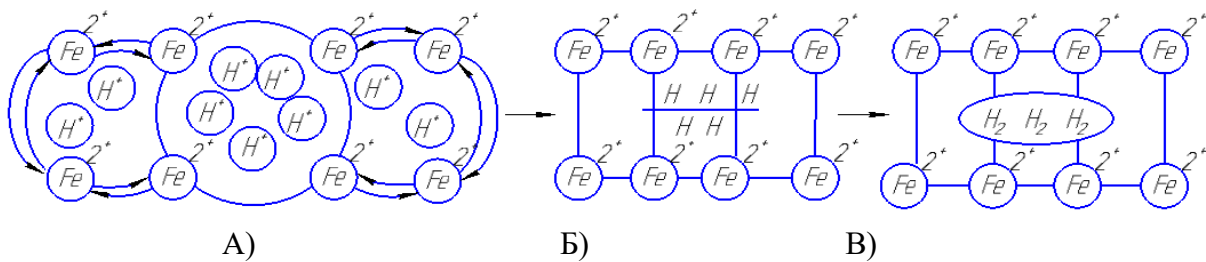
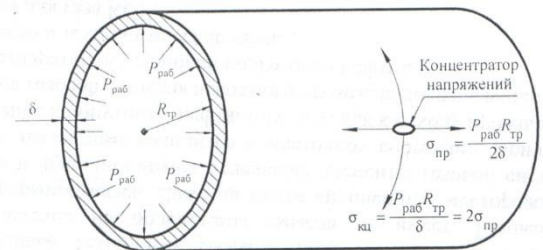


Рис.1. Схема процесса деградации прочности феррито-перлитной стали под воздействием электролитического водорода при катодной перезащите: А – электролитическое насыщение трубной стали протонами; Б - диффузия протонов в область максимальных напряжений в вершине микротрещины (образование атмосфер Коттрелла, состоящей из атомов водорода); В – образование трещины, в полости которой растёт давление водорода.

В процессе длительной эксплуатации высоконапорных магистральных трубопроводов эти полости подвержены, с одной стороны, катодному наводороживанию при перезащите, с другой – действию продольных $\sigma_{пр}$ и кольцевых растягивающих напряжений $\sigma_{кц}$ (рис. 2).

Рис. 2. Концентраторы напряжений на внешней катодно-защищаемой поверхности высоконапорного трубопровода, подверженные действию продольных и кольцевых растягивающих напряжений



Напряжения, действующие в продольном направлении, по сравнению с кольцевыми растягивающими напряжениями, в два раза меньше. По этой причине стресс-коррозионные трещины практически повсеместно ориентированы перпендикулярно действию кольцевых растягивающих напряжений – вдоль трубы. На рис.3 представлена наружная катодно защищаемая поверхность, на которой

трещина развивается в продольном направлении при совместном воздействии рабочего давления в трубопроводе и катодного водорода.

Рис. 3. Стресс-коррозионные дефекты, выявленные на линейной части магистрального газопровода Ухта — Грязовец — Торжок диаметром 1220 мм [1]



Очаг предразрушения при формировании стресс-коррозионных дефектов практически повсеместно находится вблизи катоднозащищаемой поверхности, на глубине 0,17...0,3 мм, там, где концентрация водорода максимальна. Предположим, в приповерхностном слое стенки трубы имеется дефект – макropора диаметром 0,3 мм, которая находится вблизи катоднозащищаемой поверхности, на глубине 0,3 мм. Разрывающая сила от действия кольцевых растягивающих напряжений, создаваемых рабочим давлением $P_{раб}$, в трубопроводе диаметром 1220 мм с толщиной стенки 12 мм будет определяться соотношением: $F_{mp} = P_{раб} \cdot R_{mp} \cdot S / \delta$, где S – площадь разрыва, равная 0,0009 см²; δ – толщина стенки трубы. Необходимая сила для образования трещины на поверхности трубы равна $F_{mp} = \sigma_s \cdot S$. Образцы для определения прочностных характеристик были вырезаны из трубы (Ду1220 мм, $\delta = 12$ мм), бывшей в эксплуатации в течение 28 лет. Труба не имела следов коррозии и стресс-коррозии. За весь период эксплуатации магистрального трубопровода давление в этой трубе однократно поднимали до испытательного $P_{исп} = 6,5 МПа$, в остальное время трубу эксплуатировали при $P_{раб} \leq 2,5 МПа$. Предел прочности стали 17ГС из этой трубы $\sigma_s = 490 МПа$. В принятых допущениях необходимая сила для образования трещины на поверхности трубы $F_{mp}^{max} = 44,1 Н$. Зависимость разрывающей силы от величины рабочего давления в трубе представлена в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость разрывающей силы F_{mp} , создаваемой кольцевыми растягивающими напряжениями $\sigma_{кц}$, от рабочего давления в трубе $P_{раб}$

$P_{раб}, МПа$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$F_{mp}, МПа$	0	4,5	9,0	13,5	18,0	22,5	27,0	31,5	32	40,5	45,0

Из данных табл. 1 следует, что разрывающая сила F_{mp} не достигнет предельного значения $F_{mp}^{max} = 44,1 Н$ в области концентратора напряжений (макропоры) в приповерхностном слое даже в случае, когда труба напессована до давления $P_{раб} = 9,0 МПа$. Труба исчерпает ресурс прочности в отсутствие электролитического наводороживания со стороны катодно-защищаемой поверхности при рабочем давлении 10 МПа.

При перезащите, в процессе электролитического наводороживания протон, проникая в микропоры, захватывает электрон и переходит в атомарное состояние: $H^+ + e \rightarrow H$. При соударении атомы образуют молекулы водорода: $H + H \rightarrow H_2$, диаметр которых соизмерим с параметром ОЦК-решетки трубной стали - 2,12 Å. По этой причине последующая молизация атомов водорода в микро- и макропорах (ловушках) приводит к росту давления

водорода P_{H_2} . Повышение давления в макропустотах при вакуумном давлении в процессе молизации диффузионно-подвижного водорода легко наблюдать на опыте [2]. Установлено [3], что в рабочей камере водородного зонда при вакуумном давлении 20 мм вод. ст. скорость набора давления водорода при плотности катодного тока, превышающей плотность предельного тока по кислороду в 54,43 раза, достигает $P_{H_2} = 0,007 \text{ МПа/сут}$. Разрывающая сила от давления молекулярного водорода в приповерхностной макропоре зависит от времени и может быть определена по формуле $F_{H_2} = P_{H_2} \cdot S \cdot T$, где T – длительность эксплуатации магистрального трубопровода. Зависимость набора разрывающей силы F_{H_2} , создаваемой растущим давлением в приповерхностной макропоре при перезащите, когда плотность тока катодной защиты превышает плотность предельного тока по кислороду в 54,43 раза, от длительности эксплуатации магистрального трубопровода представлена в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость набора разрывающей силы F_{H_2} от длительности эксплуатации магистрального трубопровода T

$T, \text{годы}$	10	20	30	50	70	90	120
$F_{H_2}, \text{Н}$	0,0189	0,0378	0,567	0,945	1,323	1,701	2,268

Из данных табл. 2 видно, что скорость набора разрывающей силы за счет диффузии протонов от катодно-защищаемой поверхности в приповерхностную макрополость с последующей молизацией в ней водорода в начальный период эксплуатации трубопровода невелика. Трудно предположить, что давление водорода, возникающее в макрополости при перезащите в отсутствие давления в трубе, приведет к растрескиванию катодно-защищаемой поверхности. Приповерхностная макропора под действием кольцевых растягивающих напряжений и катодного водорода начнет расти, когда $F_{H_2} + F_{раб} \geq F_{mp}$. С увеличением длительности эксплуатации трубопровода сила F_{H_2} возрастает, что означает, что скорость развития трещины с течением времени увеличивается, в том числе и за счет возрастающей длины: чем длиннее трещина, тем большую концентрацию напряжений она вызывает. Сопоставление результатов, представленных в табл. 1 и 2, дает основание полагать, что влияние составляющей F_{H_2} в соотношении $F_{H_2} + F_{раб} \geq F_{mp}$ мало и, по всей вероятности, не оказывает заметного влияния на образование стресс-коррозионных трещин на внешней катодно защищаемой поверхности трубопроводов. Разрывающая сила F_{H_2} от давления водорода в микро- и макропустотах приповерхностного слоя стенки трубы снижает величину разрывающей силы $F_{раб}$ от действия рабочего давления в трубе, но его действие становится заметным по истечении длительного периода – 70 лет и более. Значит, набор давления водорода в микро- и макрополостях приповерхностного слоя стенки трубы, по-видимому, не является определяющим, скорее, это побочный процесс. Наиболее вероятно, что водородное охрупчивание приповерхностного слоя стенки катодно-защищаемой трубы состоит в уменьшении когезионной прочности ОЦК решетки трубной стали за счет протонов, внедряющихся в кристаллическую решетку под воздействием катодного тока перезащиты. Рис. 1. При перезащите водород внедряется в ОЦК-решетку трубной стали в виде протонов H^+ , что неизбежно приводит к ослаблению сил межатомного взаимодействия

и снижению прочностных характеристик приповерхностного слоя стенки трубы толщиной до 3,5–4 мм (рис. 4).

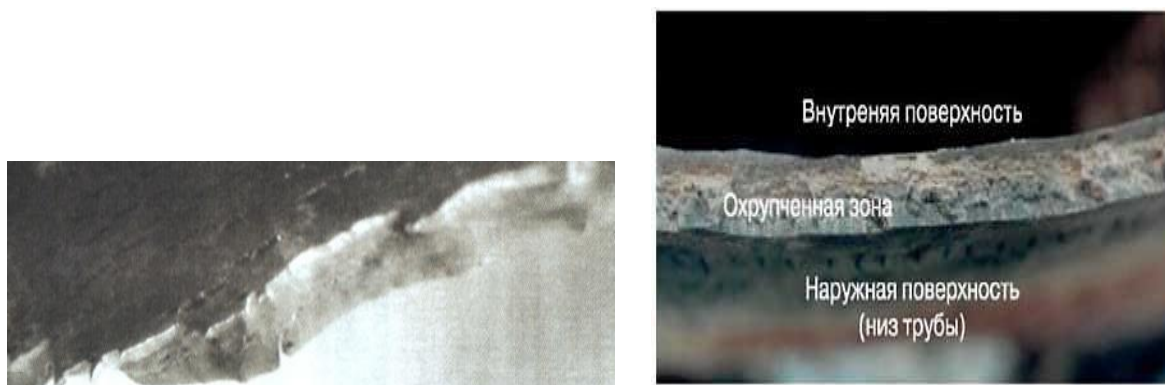


Рис. 4. Охрупченный водородом приповерхностный слой стенки трубы со стороны наружной катодно-защищаемой поверхности толщиной 3,5–4 мм [4,5]

Примесные атомы внедрения водорода с одной стороны закрепляют дислокации, охрупчивая трубную сталь, с другой – «напрягают» кристаллическую решетку, вызывая концентрационные напряжения, что приводит к уменьшению пластической деформации и снижению когезионной прочности, прежде всего, высокопрочных сталей трубного сортамента. Для исключения (снижения до контролируемого минимума) электролитического наводороживания приповерхностного слоя стенки трубы в процессе контроля режимов работы катодной защиты следует, помимо измерения величины защитного потенциала, измерять плотность тока катодной защиты и не допускать протекание на катодно защищаемой поверхности выделения катодного водорода, когда плотность тока катодной защиты $j_{кз}$ превышает плотность предельного тока по кислороду j_{np} в 7 и более раз:

$$j_{кз} \geq 7j_{np} \quad [6].$$

Список использованной литературы

1. Воронин В.Н., Мамаев Н.И., Ахтимиров Н.Д., Бурдинский Э.В. Анализ стресс-коррозионного состояния магистральных газопроводов ООО «Севергазпром» на основе результатов внутритрубной дефектоскопии и обследований в шурфах, пути решения проблемы КРН. Материалы отраслевого совещания «Особенности проявления КРН на магистральных газопроводах ОАО «Газпром». Методы диагностики, способы ремонта дефектов и пути предотвращения КРН, Ухта, 11-15 ноября 2002 г.
2. Вигдорович В.И., Макаров А.П. Контроль коррозионной агрессивности сероводородсодержащих сред и оценка эффективности способов защиты при непрерывной эксплуатации установок нефтегазовых производств // Практика противокоррозионной защиты. 2015. № 1. С. 60–71.
3. Хижняков В.И., Негодин А.В., Калиниченко В.С. Определение опасности образования коррозионных и стресс-коррозионных дефектов на основе анализа режимов катодной защиты магистральных газонефтепроводов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 5. С. 128–139.
4. Мазур И.И., Иванцов О.М. Безопасность трубопроводных систем. М.: Издательский центр «ЕЛИМА», 2000. С. 705.
5. Сунагатов М.Ф. Стресс-коррозия магистральных газопроводов // Безопасность труда в промышленности. 2011. № 9. С. 52–57.

6. Хижняков В.И., Трофимова Е.В. Превышение тока катодной защиты над предельным по кислороду – фактор электролитического наводороживания трубных сталей // Современные методы и технологии защиты от коррозии и износа. М., 2009. С. 8–9.

References

1. Voronin V. N., Mamaev N. I., Akhtimirov N. D., Burdinsky E. V. Analysis of the stress-corrosion state of the main gas pipelines of Severgazprom LLC based on the results of in-line flaw detection and surveys in pits, ways to solve the problem of CRN. Materials of the industry meeting "Features of the manifestation of CRN on the main gas pipelines of OAO Gazprom". Diagnostic methods, methods of defect repair and ways to prevent CRN, Ukhta, November 11-15, 2002
2. Vigdorovich V. I., Makarov A. P. Control of corrosion aggressiveness of hydrogen sulfide-containing media and evaluation of the effectiveness of protection methods during continuous operation of oil and gas production installations. 2015. No. 1. pp. 60-71.
3. Khizhnyakov V. I., Negodin A.V., Kalinichenko V. S. Determination of the danger of formation of corrosion and stress-corrosion defects on the basis of anilization of the modes of cathodic protection of main gas and oil pipelines // Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering. 2018. Vol. 20. no. 5. pp. 128-139.
4. Mazur I. I., Ivantsov O. M. Safety of pipeline systems. Moscow: Publishing center "ELIMA", 2000. p. 705.
5. Sunagatov M. F. Stress-corrosion of main gas pipelines // Labor safety in industry. 2011. No. 9. pp. 52-57.
6. Khizhnyakov V. I., Trofimova E. V. Excess of the cathodic protection current over the oxygen limit-a factor of electrolytic hydrogenation of pipe steels // Modern methods and technologies of protection against corrosion and wear. Moscow, 2009. pp. 8-9

УДК 620.193

ББК 24.5

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ
КОРРОЗИИ СТАЛИ СЕРИЙ "ИНКОРГАЗ" И "АМДОР"
POLYFUNCTIONAL PROPERTIES OF HYDROGEN SULFIDE CORROSION
INHIBITORS OF THE "INCORGAZ" AND "AMDOR" SERIES OF STEEL**

Л.Е. Цыганкова¹, М.Н. Урядникова¹, Н.В. Шель², А.А. Костякова¹

L.E. Tsygankova, M.N. Uryadnikova, N.V. Shel, A.A. Kostyakova

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)

²Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)

E-mail: vits21@mail.ru

Аннотация: Проанализирована защитная эффективность ингибиторов серий "ИНКОРГАЗ" и "АМДОР" по отношению к стали Ст3 в модельных пластовых водах нефтяных и газовых месторождений, насыщенных сероводородом и углекислым газом раздельно и совместно. Оцениваются их бактерицидные свойства, снижение наводороживания стали, влияние на сохранение пластических свойств. Рассмотрены вклады ингибитора и экранирующей пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект.

Abstract: Protective efficiency of inhibitors of series "INCORGAZ" and "AMDOR" is analyzed in relation to carbon steel corrosion in model stratum waters of oil and gas fields saturated with hydrogen sulfide and carbon dioxide separately and together. The bactericidal properties of the inhibitors with respect to sulfate-reducing bacteria, reduction of steel hydrogenation, influence on the preservation of metal plastic properties are evaluated. The contributions of the inhibitor and the shielding film of corrosion products to the total protective effect are considered.

Ключевые слова: сталь, коррозия, защита, ингибитор, сероводород, бактерицид.

Key words: steel, corrosion, protection, inhibitor, hydrogen sulfide, bactericide.

Введение

Полифункциональные ингибиторы коррозии углеродистой стали наиболее эффективны в условиях нефте- и газодобычи в связи с тем, что они замедляют сразу несколько видов коррозионного воздействия. Так, ингибиторы серии "ИНКОРГАЗ" и "АМДОР" (разработчик ООО "ИНКОРГАЗ", г. Санкт-Петербург) замедляют сероводородную, углекислотную, сероводородно-углекислотную коррозию углеродистой стали, существенно снижают наводороживание металла, уменьшают снижение механических характеристик металла, являются эффективными бактерицидами сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) [1].

Исследования проведены с представленными ниже ингибиторами:

ИНКОРГАЗ-21Т-А - смесь третичных аминов и имидазолинов на основе ПЭПА и нафтеновых кислот в смеси органических растворителей.

ИНКОРГАЗ-21Т-Б - смесь имидазолинов на основе ПЭПА и жирных кислот C₁₀ – C₁₈ и четвертичных аммониевых соединений.

АМДОР ИК-3 - продукт конденсации талловых кислот и полиэтиленполиаминов в спиртово-углеводородном растворителе)

АМДОР ИК-31 - продукт конденсации жирных кислот и полиэтиленполиаминов в спиртово-углеводородном растворителе.

АМДОР ИК-31 ТН – продукт конденсации жирных и нафтеновых кислот и триэтилететрамина в спиртово-углеводородном растворителе.

ИНКОРГАЗ-111 – продукт конденсации жирных кислот таллового масла и полиаминов в солевой форме в водно-спиртовом растворителе.

ИНКОРГАЗ– 11ТНТ - композиция на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из триэтилететрамина (ТЭТА) и смеси нафтеновой и этилгексановой кислот;

ИНКОРГАЗ – 11ТД - композиция на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из диэтиленetriами́на (ДЭТА) и смеси нафтеновой и этилгексановой кислот.

Для оценки полифункциональных свойств ингибиторов проводились гравиметрические коррозионные испытания в средах с H_2S , CO_2 , $H_2S + CO_2$. В этих же средах оценивалось влияние ингибиторов на диффузию водорода в металл, на сохранение его пластических свойств. Оценивалось влияние ингибиторов на уменьшение числа клеток сульфатредуцирующих бактерий и снижение их жизненной активности.

Методика эксперимента

Коррозионные, поляризационные и диффузионные измерения проводились при комнатной температуре на образцах стали Ст3 с составом, масс. %: С - 0,2; Мn - 0,5; Si - 0,15; Р - 0,04; S - 0,05; Сг - 0,30; Ni - 0,20; Cu - 0,20; Fe - 98,36.

Использованы среды, имитирующие пластовые воды: NACE - среда, используемая Национальной Ассоциацией инженеров-коррозионистов США, состава, г/л: NaCl - 5; CH_3COOH - 0,25; модельная пластовая вода М1, имитирующая состав пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения, г/л: NaCl - 17; $CaCl_2$ - 0,2; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 0,2; $NaHCO_3$ - 0,8; солевая среда с 50 г/л NaCl, в которые вводились сероводород и углекислый газ. Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе путем введения рассчитанных количеств Na_2S и HCl. Концентрация сероводорода варьировала в пределах 25-400 мг/л и контролировалась иодометрически.

Растворы насыщались CO_2 из баллона высокого давления до 1 избыточной атмосферы. Давление в сосудах контролировалось манометрически.

Для гравиметрических коррозионных испытаний продолжительностью 24 и 240 час использованы герметичные пластмассовые емкости объемом 1 л.

Защитный эффект ингибитора (Z) рассчитывался по формуле:

$$Z, \% = 100 [(K_0 - K_{инг})/K_0] \quad (1)$$

где K_0 и $K_{инг}$ - скорость коррозии в отсутствие и присутствии ингибитора в растворах, соответственно.

Ряд исследований проведен в двухфазной системе углеводородная фаза (УФ) - раствор электролита (1:9) при перемешивании магнитной мешалкой (240 об/мин). В качестве УФ использовали дизельное топливо.

С использованием метода линейного поляризационного сопротивления оценивался вклад ингибитора и защитной пленки нерастворимых продуктов коррозии в суммарный защитный эффект.

Исследование влияния ингибиторов на поток диффузии водорода через стальную мембрану и их бактерицидных свойств по отношению к сульфатредуцирующим бактериям проведено по методике, описанной в [1].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Скорость коррозии стали в средах, содержащих сероводород, снижается во времени как в отсутствие, так и в присутствии ингибиторов, причем в последнем случае заметнее. Это свидетельствует о том, что в замедлении коррозии участвует как ингибитор, так и пленка нерастворимых сульфидных продуктов коррозии [2]. Оценить их вклад позволяет метод линейного поляризационного сопротивления, посредством которого измеряется мгновенная скорость коррозии в любой момент времени. На рис. 1 приведено изменение мгновенной скорости коррозии стали во времени в течение суток для неингибированного и ингибированного растворов. Подобная картина характерна для всех исследуемых ингибиторов. Метод расчета вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в суммарный защитный эффект приведен в [3]. В таблице 1 приведены данные по вкладам ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТДТ и защитной пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект. Как видно из таблицы, в солевой среде вклад пленки продуктов коррозии преобладает над вкладом ингибитора, а в среде NACE - наоборот. Очевидно, это обусловлено повышенной кислотностью среды NACE. Однако в том и другом случае вклад ингибитора возрастает с

увеличением его концентрации в растворе. Аналогичная картина наблюдается и для остальных исследованных ингибиторов.

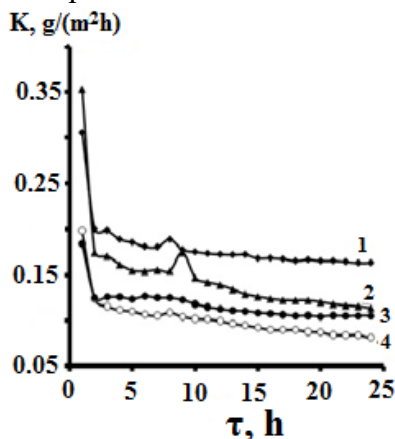


Рис. 1. Зависимость мгновенной скорости коррозии стали Ст3 от времени в среде NACE, содержащей 200 мг/л H₂S в отсутствие ингибитора(1) и при наличии ингибитора АМДОР ИК-31 ТН, мг/л: 2- 50; 3 – 100; 4 – 200.

Таблица 1. Вклад в суммарный защитный эффект ($Z_{\text{сум}}$) пленки продуктов коррозии ($Z_{\text{пл}}$) и ингибитора ИНКОРГАЗ-11ТНТ ($Z_{\text{инг}}$) в растворе с 50 г/л NaCl и 400 мг/л H₂S (числитель) и в среде NACE с 400 мг/л H₂S (знаменатель). Продолжительность испытаний 24 часа

Концентрация ингибитора	$Z_{\text{пл}}, \%$	$Z_{\text{сум}}, \%$	$Z_{\text{инг}}, \%$
50 мг/л	55/26	/88	37/62
100 мг/л			/70
200 мг/л			

Снижение скорости коррозии стали во времени продолжается не только в течение суток, но и при более длительных коррозионных испытаниях. Поэтому, взяв за основу скорость коррозии в первые сутки, можно рассчитать вклад пленки продуктов коррозии и ингибитора в последующие 9 суток, используя формулы:

$$Z_{\text{пл}}, \% = 100(K_{\tau=1} - K_{\tau=10}) / K_{\tau=1} \tag{2}$$

$$Z_{\text{сум}}, \% = 100(K_{\tau=1} - K_{\tau=10, \text{инг}}) / K_{\tau=1}, \tag{3}$$

где $K_{\tau=1}$, $K_{\tau=10}$ и $K_{\tau=10, \text{инг}}$ – скорости коррозии стали в неингибированном растворе в первые сутки, через 10 суток и в ингибированном растворе через 10 суток.

В таблице 2 приведены данные, полученные в среде NACE в присутствии 400 мг/л H₂S и H₂S + CO₂. Увеличение продолжительности коррозионных испытаний в среде NACE с H₂S приводит к росту вклада пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект и снижению вклада ингибитора. При совместном присутствии H₂S и CO₂, наоборот, наблюдается снижение вклада пленки и рост вклада ингибитора. Очевидно, образование карбонатов железа, наряду с сульфидами, снижает защитные свойства пленки продуктов коррозии.

В связи с тем, что во времени снижается скорость коррозии как в ингибированном, так и в неингибированном растворах, защитный эффект может рассчитываться либо с учетом скорости коррозии в неингибированном растворе в начальный момент времени, либо в тот момент времени, в который определяется скорость коррозии в ингибированном растворе. Это приводит к неопределенности величины Z , поскольку чаще всего не указывается, к какому промежутку времени она относится. Поэтому целесообразнее вместо Z приводить величины скорости коррозии в определенный момент для характеристики защитной эффективности системы "пленка-ингибитор" (Таблица 3).

Таблица 2. Вклад в суммарный защитный эффект пленки продуктов коррозии ($Z_{пл}$) и ингибитора ИНКОРГАЗ 11-ТД ($Z_{инг}$) в растворе NACE с 400 мг/л H_2S и H_2S (400 мг/л) + CO_2 (1 изб. ат), по результатам суточных и десятисуточных коррозионных испытаний.

Концентрация ингибитора	NACE + H_2S		
	$Z_{пл}, \%$	$Z_{сум}, \%$	$Z_{инг}, \%$
100 мг/л			
200 мг/л			
Концентрация ингибитора	NACE + H_2S + CO_2		
	$Z_{пл}, \%$	$Z_{сум}, \%$	$Z_{инг}, \%$
100 мг/л			
200 мг/л			

Таблица 3. Скорости коррозии стали Ст3 в ингибированных растворах (100 и 200 мг/л ингибитора), по данным 10-тисуточных испытаний, в среде с 50 г/л NaCl (ИНКОРГАЗ-11ТНТ и ИНКОРГАЗ-11ТД) и в среде NACE (ИНКОРГАЗ-21-ТА и ИНКОРГАЗ-21-ТБ) в присутствии добавок H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 изб. ат) при комнатной температуре.

Добавка	Скорость коррозии, мм/год в присутствии							
	ИНКОРГАЗ-11ТНТ		ИНКОРГАЗ-11ТД		ИНКОРГАЗ-21Т-А		ИНКОРГАЗ-21Т-Б	
	100	200	100	200	100	200	100	200
H_2S	0,015	0,001	0,012	0,009	0,041	0,037	0,017	0,004
CO_2	0,021	0,015	0,024	0,015	0,035	0,052	0,070	0,054
$H_2S + CO_2$	0.017*	0,002*	0,012*	0,004*	0,033	0,036	0,034	0,028

* H_2S (100 мг/л)

Как видно, скорости коррозии через 10 суток экспозиции в исследуемых средах в присутствии ингибиторов, в основном, существенно меньше величины 0,05 мм/год, которая считается пределом, выше которого не должна быть скорость коррозии в ингибированных растворах.

Исследовано влияние на скорость коррозии и защитную эффективность ингибиторов перемешивания среды и наличия в ней углеводородной фазы. При перемешивании порядка 240 об/мин скорость коррозии стали возрастает в 4-5 раз, в присутствии 10% дизельного топлива наблюдается снижение скорости коррозии стали примерно в 1,5 раза. Эффективность ингибиторов в этих условиях оказывается не ниже, чем в отсутствие перемешивания и добавки углеводородной фазы (Таблица 4).

Таблица 4. Z , % ингибитора при $C=200$ мг/л в среде NACE с H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 изб. ат), содержащей 10% дизельного топлива, при перемешивании (240 об/мин) при $\tau = 6$ час.

Добавка	ИНКОРГАЗ-11ТД	ИНКОРГАЗ-11ТНТ	ИНКОРГАЗ-21Т-А	ИНКОРГАЗ-21Т-Б	АМДОР ИК-3	ИНКОРГАЗ-111
H_2S	99	87	94	95	85	88
$H_2S + CO_2$	98	94	91	93	-	-

Проведена оценка влияния ингибиторов на диффузию водорода через стальную мембрану. Использован коэффициент $\gamma = i_{0,H} / i_H$, где $i_{0,H}$ и i_H - потоки диффузии водорода через стальную мембрану в неингибированном и ингибированном растворах, соответственно, при $E_{кор}$. При $\gamma > 1$ наблюдается торможение проникновения водорода через мембрану, при $\gamma < 1$ - его стимулирование. Все исследованные ингибиторы способствуют снижению проникновения водорода в металл (Таблица 5).

Таблица 5. Коэффициент торможения диффузии водорода γ через стальную мембрану исследуемыми ингибиторами (200 мг/л) в модельных средах

Ингибитор	γ в средах	
	NACE	Модель пластовой воды
200 мг/л H ₂ S		
АМДОР ИК-31	1,4	6,1
АМДОР ИК-31 ТН	3,6	4,7
400 мг/л H ₂ S		
АМДОР ИК-3	4,0	2,5
ИНКОРГАЗ-111	-	12,4
400 мг/л H ₂ S/400 мг/л H ₂ S + 1 ат СО ₂		
ИНКОРГАЗ-21Т-А	3,4/3,5	2,4/2,2
ИНКОРГАЗ-21Т-Б	2,8/2,9	2,4/1,7

Все исследуемые ингибиторы эффективно снижают численность клеток СРБ и подавляют их жизнедеятельность в питательной среде Постгейта Б, где условия для их развития и жизнедеятельности с продуцированием сероводорода наиболее благоприятны (состав среды, г/л: NH₄Cl - 1,0; K₂HPO₄ - 0,5; MgSO₄ 7H₂O - 2,0; CaSO₄ - 1; лактат Са- 2,6; Na₂S - 0,2; FeSO₄ (5%-й раствор в 1%-й HCl) - 0,5; Na₂CO₃ - 2). При концентрации ингибиторов, равной 100 и 200 мг/л, вообще не наблюдается экспоненциальной фазы развития бактерий, а продуцирование сероводорода резко снижается (Рис. 2). В таблице 6 приведены степени подавления сульфатредукции бактерий на 3-ий и 7-ой день их жизненного цикла рядом исследуемых ингибиторов.

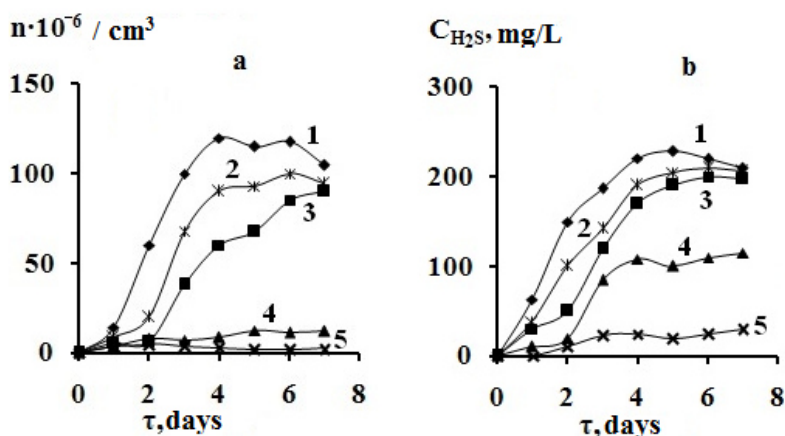


Рис. 2. Влияние ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-А на рост числа клеток СРБ (а) и продуцирование H₂S (б) в питательной среде Постгейта «Б» во времени при концентрации (мг/л): 1-0, 2-25, 3-50, 4-100, 5-200.

Таблица 6. Значения степени подавления (%) жизнедеятельности бактерий ингибиторами в питательной среде Постгейта «Б»

C _{инг} , мг/л	τ, сутки	ИНКОРГАЗ-21Т-А	ИНКОРГАЗ-21Т-Б	АМДОР ИК-31	АМДОР ИК-31 ТН
100	3	54	79	50	81
	7	45	59	61	83
200	3	88	89	59	59
	7	86	90	66	66

К полифункциональности действия рассматриваемых ингибиторов коррозии относится также их влияние на сохранение механических характеристик, в частности, устойчивости к изгибающим напряжениям, которая снижается вследствие наводороживания. Исследования проведены с использованием пружинной стали 65 Г, содержащей, кроме

железа, компоненты, масс. %: С - 0,65; S - 0,23; Mn - 1,05; Cr - 0,2. Определялось число перегибов до разрушения ленточных образцов стали после выдержки в коррозионной среде в отсутствие и в присутствии ингибитора в течение 24 часов. Использована машина для испытания полос на перегиб НГ-1-3М. Для количественной характеристики использовали отношение $n_{инг}/n_0$, где $n_{инг}$ и n_0 – число перегибов образцов до разрушения в ингибированном и неингибированном растворах, соответственно (Таблица 7).

Таблица 7. Влияние ингибиторов (200 мг/л) на коэффициент повышения пластичности пружинной стали 65Г, по данным суточных испытаний в средах с H₂S (400 мг/л)/ H₂S (400 мг/л) + CO₂ (1 ат).

Ингибитор	n _{инг} /n ₀	
	NACE	M1
ИНКОРГАЗ-21Т-А	19/33	18/19
ИНКОРГАЗ-21Т-Б	20/27	18/15

Аналогичная картина характерна и для остальных исследуемых ингибиторов.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о полифункциональных свойствах ингибиторов сероводородной коррозии стали серий "ИНКОРГАЗ" и "АМДОР".

References

1. Vladimir Vigdorovich†, Liudmila Tsygankova, Natalia Shel, and Nedal Alshikha. Universalism of inhibitors against hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of carbon steel// E3S Web of Conferences 225, 05001 (2021). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122505001>
2. E. Abelev, T.A. Ramanarayanan, Bernasek S.L. Iron corrosion in CO₂/brine at low H₂S concentrations: an electrochemical and surface science study. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 9. P.C331-C339.
3. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and N.V. Shel. Addition of surface polysulfide film to the inhibitor protective action against hydrosulfide corrosion of carbon steel. // Surf. Interface Anal. 2010, V. 42, № 6, P. 626-628. DOI 10.1002/sia.3206

УДК 620.197.3

ББК 24.5

**СМЕСЬ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И БЕНЗОТРИАЗОЛА, КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ
КАМЕРНЫЙ ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ
A MIXTURE OF OCTADECYLAMINE AND BENZOTRIAZOLE, AS A UNIVERSAL
CHAMBER CORROSION INHIBITOR**

Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Лучкин А.Ю.
Goncharova O.A., Andreev N.N., Luchkin A.Yu.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук (Россия, г. Москва)
Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
Russian academy of sciences (Russia, Moscow)*

Аннотация: Комплексом электрохимических и коррозионных методов, а также в ходе натурных испытаний, изучено защитное последствие адсорбционных пленок, формируемых на стали, меди и латуни при выдержке их в парах смеси октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) при температурах 100 и 120°C. Высокие защитные свойства изученного смесового ингибитора в отношении одновременно стали, меди и латуни позволяют позиционировать его как универсальный КИН пригодный для защиты полиметаллических изделий.

Abstract: A complex of electrochemical and corrosion methods, as well as during outdoor testing, studied the protective aftereffect of adsorption films formed on steel, copper and brass when they are exposed in vapors of a mixture of octadecylamine (ODA) and 1,2,3-benzotriazole (BTA) at temperatures of 100 and 120°C. The high protective properties of the studied mixed inhibitor in relation to steel, copper and brass at the same time make it possible to position it as a universal CIN suitable for the protection of polymetallic products.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, парофазная защита, универсальный камерный ингибитор коррозии.

Keywords: atmospheric corrosion, vapor-phase protection, universal chamber corrosion inhibitor.

При очевидных достоинствах парофазная защита металлов ЛИК имеет несколько серьезных ограничений. Главное из них – обязательная герметизация защищаемого объема на весь период защиты. Дело в том, что адсорбционные пленки ЛИК, обеспечивающие антикоррозионное действие, находятся в динамическом равновесии с его внутренней атмосферой. Молекулы ЛИК непрерывно десорбируются и, за счет высокого давления пара соединений, улетучиваются с поверхности металла. Десорбция восполняется адсорбцией ЛИК из атмосферы, насыщенной парами ингибиторов. При нарушении герметичности защищаемого объема, ЛИК испаряются из него, равновесие нарушается, и адсорбционные защитные пленки ингибитора постепенно разрушаются. Спустя определенное время, которое зависит от прочности адсорбции ЛИК и давления их паров, это приводит к иницированию коррозии. При этом низкое давление паров ЛИК благоприятствует их антикоррозионному последствию и эффективности защиты.

Ингибиторы с $p^o < 10^{-5}$ мм рт. ст. практически непригодны для традиционной парофазной защиты металлов. Такие ингибиторы при попытках использования в качестве ЛИК при консервации не успевают достичь поверхности металла в количестве, достаточном для полной его защиты, раньше, чем коррозия нанесет изделию заметный ущерб. Ограничение, связанное с давлением паров, выводит из обихода парофазной защиты огромное количество соединений, сочетающих высокую ингибиторную активность с экологической безопасностью.

Описанные выше ограничения снимаются при использовании камерного варианта парофазной защиты. Этот принципиально новый метод консервации разработан в ИФХЭ РАН около 5 лет назад и интенсивно развивается последние годы. Основная идея метода

сводится к следующему. Давление паров соединений возрастает с температурой. Повысив температуру совместной экспозиции металла и малолетучего ингибитора в замкнутом объеме (камере), можно значительно, до считанных часов и даже минут, ускорить время формирования защитных адсорбционных пленок из паровой фазы. За счет низкого давления паров ингибиторов их адсорбционные слои обладают высокой устойчивостью, и медленно улетучиваются с поверхности. Они могут защитить металлоизделия от атмосферной коррозии на период их транспортировки и хранения. При этом совместная герметичная упаковка изделия и ингибитора не требуется.

Новый метод существенно расширяет ассортимент ингибиторов, пригодных для парофазной защиты за счет малолетучих соединений. Кроме того, камерную защиту характеризуют высокие экономичность и экологичность. Расход действующего вещества при ней ничтожно мал. Отсутствуют постоянные отходы в виде промывных вод, отработанных или загрязнённых растворов, а также использованных ингибированных упаковочных материалов. Существенно, что камерные ингибиторы коррозии (КИН) при консервации находятся только в рабочей камере и не имеют прямого контакта ни с лицами, занятыми в операциях по антикоррозионной защите, ни с окружающей средой. Развитие этого направления парофазной защиты металлов представляется весьма перспективным.

Как и в случае ЛИК, среди КИН наибольшие перспективы практического использования имеют универсальные препараты, способные защищать не один, а несколько металлов одновременно. Описанный ниже универсальный КИН - смесь октадециламина и 1,2,3-бензотриазола, разрабатывался для решения практической задачи по временной защите изделий из стали, меди и латуни. Именно этим металлам уделено основное внимание. Кроме того оценивалось влияние КИН на цинк, магний и алюминий, ингибитор не должен был стимулировать их коррозию, в условиях камерной обработки (КО), оптимальных с точки зрения защиты основных металлов.

В ходе ускоренных коррозионных, электрохимических и натуральных испытаний было выявлено, что КИН, состоящий из смеси ОДА+БТА, эффективно защищает от коррозии сталь, медь и латунь и не оказывает отрицательного воздействия на коррозионное поведение цинка, а также магниевого и алюминиевого сплавов. Оптимальные температуры КО смесевым ингибитором стали и латуни составляют 120°C, а меди – 100°C. Часовая обработка в парах смесевых КИН при этих температурах ведет к формированию на поверхности изученных металлов наноразмерных адсорбционных пленок, стабилизирующих пассивное состояние и обеспечивающих эффективную временную защиту изделий.

Показано, что смесь ОДА+БТА превосходит по защитному последствию составляющие ее компоненты, однако, оценка их взаимного влияния свидетельствует об антагонизме при защите стали и меди. Такой антагонизм может быть связан со снижением давления паров смеси, обусловленным образованием соли слабой кислоты (БТА) и основания (ОДА). В случае латуни компоненты ОДА и БТА синергетически усиливают защитное действие друг друга.

Результаты, полученные методом спектроскопии электрохимического импеданса, позволяют характеризовать механизм защиты стали изученным КИН, как смешанный блокировочно-активационный, меди и латуни – как блокировочный.

УДК 620.197.3
ББК 24.5

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ PROTECTIVE ACTION OF IMIDAZOLE DERIVATIVES IN ACID CORROSION OF LOW CARBON STEEL

Бережная А.Г.¹, Худолеева Е.С.², Чернявина В.В.¹
Berezhnaya A.G.¹, Khudoleeva E.S.², Chernyavina V.V.¹

¹ Южный федеральный университет (Россия, г. Ростов-на-Дону)

² НПО НИИПАВ (Россия, г. Волгодонск)

¹ Southern Federal University (Russia, Rostov-on-Don)

² NPO NIIPAV (Russia, Volgodonsk)

Аннотация Методами гравиметрии, снятия поляризационных кривых и импедансной спектроскопии изучено защитное действие производных имидазолина при коррозии стали в соляной кислоте. Установлено, что изученные вещества обеспечивают защиту стали на 93-99% при температурах 20-80° С. Установлено влияние добавок на частные электродные реакции процесса коррозии. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами квантово-механических расчетов молекул ингибиторов.

Abstract The protective effect of imidazoline derivatives during corrosion of steel in hydrochloric acid has been studied by the methods of gravimetry, recording of polarization curves and impedance spectroscopy. It was found that the studied substances provide protection of steel by 93-99% at temperatures of 20-80° C. The influence of additives on particular electrode reactions of the corrosion process has been established. The experimental data are in good agreement with the results of quantum mechanical calculations of inhibitor molecules.

Ключевые слова: ингибитор, низкоуглеродистая сталь, соляная кислота, имидазолин
Keywords: corrosion, low-carbon steel, hydrochloric acid, inhibitor, imidazolines

Азотсодержащие органические вещества часто исследуются как ингибиторы коррозии. Защитное действие этих соединений, как и всех ингибиторов, определяется рядом факторов. К ним можно отнести размер молекулы и длину углеводородных заместителей; наличие ароматического кольца или сопряженных связей; тип связи в веществе и количество гетероатомов; конформационные свойства, а также способность слоев к сшиванию или уплотнению и многие другие [1]. Особую группу ингибиторов среди азотсодержащих соединений представляют имидазолины.

Имидазолин и его производные изучены как ингибиторы кислотной коррозии [2-12]. Исследовано влияние длины и природы углеводородного радикала, наличия двух имидазолиниевых центров, а также небольших структурных изменений исходного цикла на эффективность ингибирования коррозии. Было установлено, что лучшей эффективностью обладают имидазолины, содержащие длинные ненасыщенные углеводородные радикалы или тиольную группу, а также соединения с двумя имидазолиниевыми центрами. В зависимости от концентрации кислоты и температуры защитный эффект исследованных производных имидазолина варьировался от 82 до 96 %.

Представляется целесообразным изучение других производных имидазолина как ингибиторов коррозии стали в соляной кислоте.

Эксперимент

В работе использовали низкоуглеродистую сталь марки Ст3 (ГОСТ 380-2005). В ее состав входит 0,1- 0,7 % С, при содержании остальных элементов не более: 0,8% Mn, 0,4% Si, 0,05% P, 0,05% S, 0,5% Cu, 0,3% Cr, 0,3% Ni, 97% Fe и 1М раствор соляной кислоты. Для гравиметрических и поляризационных измерений готовили образцы из стальной пластины площадью 5 и 1 см² соответственно. Все образцы перед измерениями обезжиривали в спирте, промывали дистиллированной водой и просушивали фильтровальной бумагой.

В качестве ингибиторов коррозии исследовали аминоэтилолеилимидазолин (АЭОИ), гидроксиэтилолеилимидазолин (ГЭОИ), диэтилендиаминолеилимидазолин (ДЭДАОИ), аминоэтиллаурилимидазолин (АЭЛИ), аминоэтилмиристилимидазолин (АЭМИ), аминоэтилпальмитилимидазолин (АЭПИ), аминоэтилстеарилимидазолин (АЭСИ), этилен, бис(олеилимидазолин) (ЭБОИ). Коррозионные измерения проведены при концентрациях ингибиторов 0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1% в интервале температуры 20 ÷ 80°C. В работе использовали гравиметрический метод, метод снятия поляризационных кривых и спектроскопию электрохимического импеданса. Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения γ (1) и степенью защиты Z (2).

$$\gamma = K_0 / K \quad (1),$$

$$Z = [(K_0 - K) / K_0] \cdot 100\% \quad (2),$$

где K и K_0 – скорости коррозии в присутствии ингибитора и без него, г/(м²·ч). Степень заполнения поверхности определяли по формуле (3):

$$\Theta = (C_0 - C_n) / C_0,$$

где C_0 , C_n – емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе кислоты без и при наличии ингибитора соответственно.

Квантово-химические расчёты проводились в рамках метода Хартри-Фока в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенным поляризационными d-функциями на тяжелых атомах 6-311G(d) в программе Gaussian09 [13]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничения по симметрии, минимумы ППЭ характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний.

Результаты и обсуждение

Исследуемые добавки являются веществами молекулярного типа. Наличие в структуре гетероцикла с делокализованной связью, образующейся за счет пар электронов, расположенных на атомах азота и кратной связи, должно способствовать высокой адсорбционной способности и защитным свойствам этих веществ. Исследованные соединения условно разделены на две группы. В первой группе вещества отличаются длиной углеводородного радикала, во второй - наличием определенных функциональных групп. АЭЛИ, АЭМИ, АЭПИ, АЭСИ – отличаются длиной углеводородного радикала, основой структуры является кольцо имидазолина и присоединённый к нему аминоэтильный радикал. АЭОИ, ГЭОИ, ДЭДАОИ и ЭБОИ имеют одинаковый углеводородный радикал, но отличаются природой функциональных групп, присоединённых к гетероциклу. Вещества обеих групп по структуре напоминают молекулу классического ПАВ. Кольцо и соединённая с ним группа выступают в роли гидрофильного участка - центра взаимодействия с поверхностью металла, а углеводородный радикал – это гидрофобный фрагмент.

Установлено, что исследуемые вещества ведут себя как эффективные ингибиторы коррозии стали. Защитный эффект добавок обеих групп при одинаковой концентрации, температуре 20 и 80° С представлен на рисунке 1.

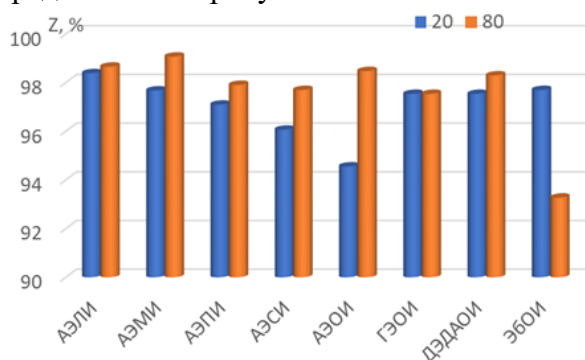


Рис 1. Зависимость степени защиты стали от природы ингибитора и температуры. Концентрация добавки - 0,1%.

Следует отметить, что с ростом температуры защитное действие ингибиторов (исключение ЭБОИ) увеличивается. Лучшими ингибиторами в первой группе независимо от температуры являются АЭЛИ и АЭМИ. Во второй группе защитный эффект АЭОИ и ЭБОИ значительно меняется с температурой. У первого соединения он растет, а у второго снижается с увеличением температуры. При комнатной температуре лучше тормозит растворение стали ЭБОИ, а при 80° С более эффективны АЭОИ и ДЭДАОИ. Исследованные соединения за исключением ЭБОИ не меняют или уменьшают на 10 кДж/моль величину эффективной энергии активации коррозии ($E_{акт}$). ЭБОИ увеличивает значение $E_{акт}$ на 5 кДж/моль. Снижение величины эффективной энергии активации коррозионного процесса может быть связано с образованием на поверхности стали полимолекулярной пленки или с ростом степени заполнения поверхности добавкой с увеличением температуры.

По влиянию на частные электродные реакции все исследованные добавки относятся к ингибиторам смешанного типа, рис.2.

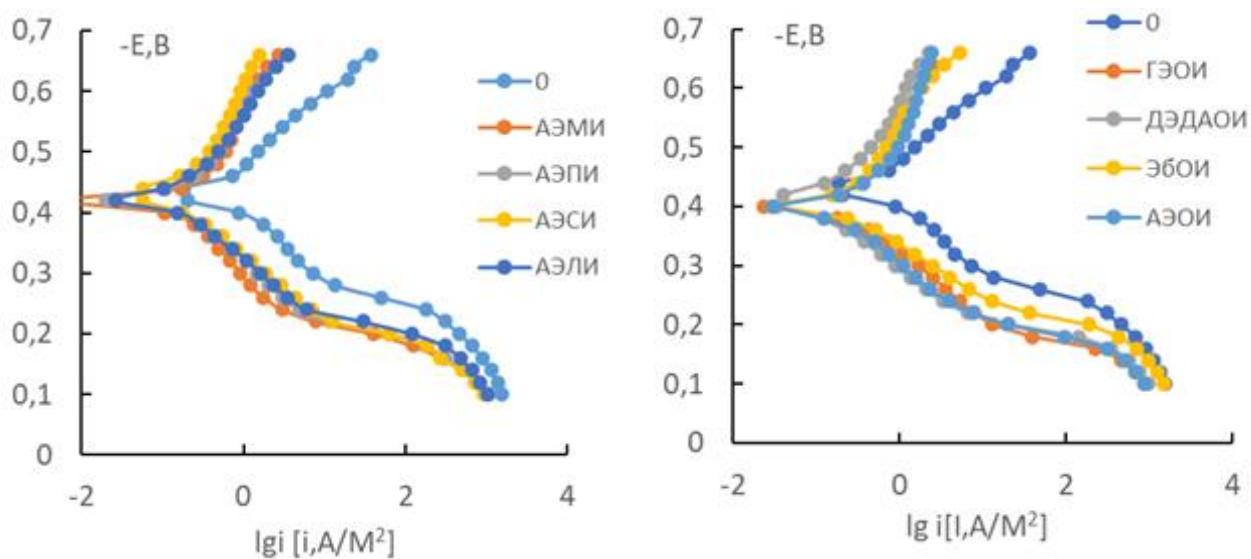


Рис. 2. Поляризационные кривые стали 3 в соляной кислоте 1М без (0) и при наличии добавок, концентрация 0,1%.

Ингибиторы увеличивают поляризуемость катодной реакции и практически не меняют тафелев коэффициент анодного процесса. Результаты поляризационных измерений находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом гравиметрии. Методом импедансной спектроскопии оценена степень заполнения поверхности ингибиторами при концентрации 0,1%, таблица.

Таблица. Зависимость степени заполнения поверхности от природы ингибитора, температура 20°С.

Значение θ ,% для добавок							
АЭОИ	ГЭОИ	ДЭДАОИ	ЭБОИ	АЭЛИ	АЭМИ	АЭПИ	АЭСИ
58	73	58	69	55	29	55	55

Степень заполнения поверхности ингибитором существенно ниже степени защиты, табл., рис.1. Это свидетельствует об активационно-блокировочном механизме действия добавок. Защитное действие добавок коррелирует с данными квантово-механических расчетов их молекул. Для первой группы соединений коэффициенты корреляции дипольного момента,

энергий ВЗМО и НСМО со степенью защиты составляют 0,93 и 0,99 соответственно. У второй группы соединений коэффициенты корреляции ниже и равны 0,92 и 0,70.

Таким образом, исследованные имидазолиновые производные являются эффективными ингибиторами коррозии стали в соляной кислоте. При достаточно малой дозировке 0,1% и температурах 20 и 80° С они обеспечивают защиту стали на 94 ÷ 98 и 93 ÷ 99% соответственно. По влиянию на частные электродные реакции соединения являются ингибиторами смешанного типа. Ингибиторы действуют по активационно-блокировочному механизму. Полученные защитные эффекты находятся в хорошем соответствии с данными квантово-механических расчетов.

Список использованной литературы

1. Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, Zaheer Khan. Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review //International Journal of Electrochemical Science. 2011. V.6. P.1927-1948.
2. Vinutha M.R. and Venkatesha T.V. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media //Portugaliae Electrochimica Acta. 2016. V.34. №3. P. 157-184.
3. Quraishi M. A., Rafiquee M. Z. A., Sadaf Khan, Nidhi Saxena. Corrosion inhibition of aluminium in acid solutions by some imidazoline derivatives //Journal of Applied Electrochemistry.2007. V. 37. №10. P.1153-1162.
4. Da-quan Zhang, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou, Kang Yong Lee. Undecyl substitution in imidazole and its action on corrosion inhibition of copper in aerated acidic chloride media //Acta Chimica Slovenica. 2007. V.57. № 2. P.497-304.
5. Фахретдинов П. С., Голубев И. Ю., Хамидуллин Р. Ф., Романов Г. В. Новые имидазолиновые соединения на основе оксиэтилированных алкилфенолов - ингибиторы кислотной коррозии // Вестник казанского технологического университета. 2010. №1. С. 280-287.
6. Okafor P.C., Liu X., Zheng Y.G. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution //Corrosion Science.2009. V.51.P.761-768.
7. Ismail Abdelrhman Aiad, Hafiz A. A., El-Awady M. Y., Habib A. O. Some Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors //Journal of Surfactants and Detergents. 2010. V.13.P.247-254.
8. Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P. Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors //Corrosion science. 1999. V.55. №5. P.449-455.
9. Ouici. H. B., Benali O., Harek, Y., Al-Deyab S.S., Larabi L., Hammouti B. Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl //Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V.7. P. 2304 – 2319.
10. Megawati Zunita, Deana Wahyuningrum, Buchari, Bunbun Bundjali, I Gede Wenten, Ramaraj Boopathy. Corrosion Inhibition Performances of Imidazole Derivatives-Based New Ionic Liquids on Carbon Steel in Brackish Water //Applied Sciences. 2020.V. 10. P. 7069.
11. Lazhar Bechki, Lounes A, Chouirfat K, Bechki MK and Kadri M. Study of the Corrosion Inhibitor of Steel in the Medium Acid in Different Concentrations of Imidazole // Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2015. V.2. № 6.
12. Cruz J., Martinez R., Genesca J., Garcia-Ochoa E. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media //Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004. V.566. P.111-121.
13. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta Jr J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

УДК 620.197.3
ББК 34.663

СТАБИЛИЗАЦИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

STABILIZATION OF SUPERHYDROPHOBIC LAYERS OF ORGANIC INHIBITORS ON THE SURFACE OF ALUMINUM ALLOYS

Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ
РАН), (Россия, г. Москва)*

*Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences (IPCE RAS)
(Russia, Moscow)*

e-mail: semal1990@mail.ru

Аннотация: Получение стабильных супергидрофобных покрытий на поверхности металлов может стать многообещающей технологией для их защиты от коррозии, в том числе и альтернативой процессу пассивации растворами высокотоксичных соединений Cr(VI). В работе рассмотрены некоторые возможности повышения устойчивости супергидрофобных слоев, сформированных из растворов органических кислот, на поверхности алюминиевого сплава АД31. Защитная способность получаемых покрытий оценена поляризационными измерениями и испытаниями в камере солевого тумана.

Abstract: The stable superhydrophobic coatings on the surface of metals can become a promising technology for their protection against corrosion, including an alternative to the process of passivation with solutions of highly toxic Cr (VI) compounds. The paper considers some possibilities of increasing the stability of superhydrophobic layers formed from organic acid solutions on the surface of aluminum alloy. The protective ability of the coatings was evaluated by polarization measurements and tests in a salt spray chamber.

Ключевые слова: коррозия, алюминий и его сплавы, ингибиторы коррозии, органические кислоты.
Key words: corrosion, aluminum and its alloys, corrosion inhibitors, organic acids.

Сплавы алюминия нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности. Благодаря высокому сродству алюминия к кислороду, его сплавы всегда покрыты защитной оксидной пленкой, обуславливающей их относительно высокую коррозионную устойчивость. Однако во влажной атмосфере стойкость алюминиевых сплавов снижается, и во многих случаях имеет место локальная коррозия, например, при воздействии хлоридов.

В настоящее время среди основных методов защиты алюминиевых сплавов от коррозии ведущую роль играет использование конверсионных [1] и лакокрасочных покрытий [2]. Ранее для повышения антикоррозионных свойств покрытий в качестве ингибиторов коррозии (ИК) использовали соединения шестивалентного хрома. Однако в настоящее время из-за ужесточения экологических требований к средствам противокоррозионной защиты металлов и сплавов, применение хроматов существенно ограничивается [3]. Альтернативой им стало применение неорганических (перманганатов, фосфатов [4,5], молибдатов [5]) и органических ИК [6-9], которые не только менее токсичны, но могут обеспечивать и более высокую степень защиты от коррозии.

Способность органических молекул к самоорганизации на поверхности алюминиевых сплавов может приводить к их гидрофобизации (ГФ), которая способствует повышению коррозионной стойкости [8]. В последнее время большое внимание исследователей привлекают к себе супергидрофобные (СГФ) покрытия на поверхности различных металлов и сплавов. Благодаря различным возможностям применения СГФ покрытия могут

использоваться для получения самоочищающихся и более коррозионностойких поверхностей, покрытий с противобиобрастающими и антиобледенительными свойствами.

Поверхность алюминия по своей природе гидрофильна, и поэтому для её СГФ необходимо учитывать шероховатость поверхности. Доступным методом получения многомодальной шероховатости является химическое травление в растворах кислот и щелочей [10]. Однако, несмотря на свою простоту и низкую стоимость затрат при травлении, достаточно сложно контролировать формирование упорядоченных структур на поверхности металла. На практике эффективным методом получения микроструктур на металлической поверхности является фемтосекундная лазерная абляция. Получаемые микроструктуры могут варьироваться путем регулировки параметров лазерной обработки: мощности лазера, частоты, длительности импульса и скорости обработки.

Образцы сплава АД31 обрабатывали короткоимпульсным лазерным излучением с использованием оптоволоконного иттербиевого импульсного лазера модели LDesignerF1 с длиной волны 1,065 мкм, фактическая мощность лазера составляет 56,2 Вт. В таблице приведены параметры лазерной обработки поверхности сплава АД31.

Таблица. Режимы лазерной обработки (ЛО).

Тип лазерной обработки	Мощность, %	Скорость, мм/с
ЛО-1	35	700
ЛО-2	45	250
ЛО-3	35	350

Лазерная обработка алюминиевого сплава АД31 приводит к формированию на поверхности структур «грядочного» типа. После лазерного текстурирования поверхность сплава АД31 становится гидрофильной и капля воды растекается по поверхности, а $\Theta_c < 5^\circ$. В качестве гидрофобизаторов поверхности сплава АД31 могут быть использованы стеариновая (СК) и октадецилфосфоновая (ОДФК) кислоты. Выдержка 60 мин образца сплава в 10 мМ этанольном растворе СК его поверхность приобретает СГФ состояние, независимо от использованных режимов предварительной ЛО, а $\Theta_c = 153 \pm 1^\circ$. Аналогичная обработка образца (60 мин) в этанольном растворе, содержащем 1,0 мМ ОДФК, придаёт его поверхности СГФ состояние, с большей величиной $\Theta_c = 161 \pm 1^\circ$.

ГФ свойства исследуемого соединения можно оценить, используя логарифм коэффициента распределения в системе октанол-вода двух несмешивающихся жидкостей – $\lg P$. Несмотря на то, что рассчитанные величины $\lg P$ показали, что ОДФК ($\lg P = 7,01$) менее гидрофобна, чем СК ($\lg P = 8,23$), согласно [11] адсорбция ОДФК дает на окисленной поверхности алюминия гидрофобный самоорганизующийся монослой, который оказывается более устойчивым, чем слой высшей карбоновой кислоты. По-видимому, это связано с более сильным взаимодействием фосфоновой группы с поверхностью, по сравнению с карбоксильной, за счет большей полярности. Это может иметь существенное влияние на скорость деградации получаемых СГФ покрытий в водном растворе.

Действительно, после погружения в дистиллированную воду образцов сплава АД31 предварительно подвергнутых ЛО, а затем модифицированных в 10 мМ СК, СГФ состояние сохраняется в течение 7 сут испытаний. С увеличением длительности испытаний значение Θ_c продолжает снижаться, но не более чем на $3-5^\circ$ от каждого последующего измерения за первые 42 сут испытаний. Далее, разрушение покрытия СК в водном растворе происходит интенсивнее и по истечении 70 сут испытаний покрытие СК сохраняет только ГФ свойства, а $\Theta_c = 96^\circ$.

Для образцов, подвергнутых ЛО, а далее модифицированных в растворе 1,0 мМ ОДФК СГФ состояние сохраняется в течение 14 сут. Дальнейшая выдержка образцов, хотя и сопровождается снижением угла Θ_c , но даже через 70 сут испытаний их поверхность сохраняет ГФ свойства. Существенно, что очаги коррозии на всех образцах с покрытиями СК и ОДФК за все время испытаний не появляются. На необработанных образцах сплава АД31 первые очаги коррозии (потемнение поверхности) наблюдаются уже через 24 ч.

Высокая защитная способность СГФ покрытий в течение длительного времени в водном растворе позволяет предположить, что они могут быть эффективны и при депассивации сплава АД31 хлорид анионами. На рис. показаны анодные поляризационные кривые сплава в боратном буферном растворе (рН 7.4), содержащем 1 мМ NaCl без с и обработкой ЛО-2. При погружении электрода в исследуемый раствор его начальный потенциал $E_n = -0,72$ В, а при наложении анодной поляризации происходит небольшое увеличение плотности тока $i_a = 2-3$ мкА/см², но далее при $E \approx -0,3$ В наблюдается быстрый рост i_a , свидетельствующий о образовании питтинга на поверхности электрода.

Предварительная обработка электрода по режиму ЛО-2 сплава АД31 приводит к небольшому увеличению $E_n = -0,61$ В, но потенциал локальной депассивации не меняется $E_{пт} \approx -0,3$ В. Однако, если такой электрод после ЛО-2, выдержать 1ч в этанольном растворе 10 мМ СК, то его E_n увеличится до $-0,42$ В, а $E_{пт}$ до $-0,11$ В. Как и следовало ожидать, наибольшее увеличение $E_{пт}$ наблюдается после модификации поверхности сплава в растворе 1мМ ОДФК, при этом $E_{пт} = 0,14$ В, а $\Delta E = E_{пт}^{СГФ} - E_{пт}^{ЛО-2} = 0,44$ В. Следовательно, упрочнение СГФ состояния поверхности сплава АД31 может быть обнаружено по способности электрода быть более устойчивым к локальной депассивации хлоридами при снятии анодных поляризационных кривых.

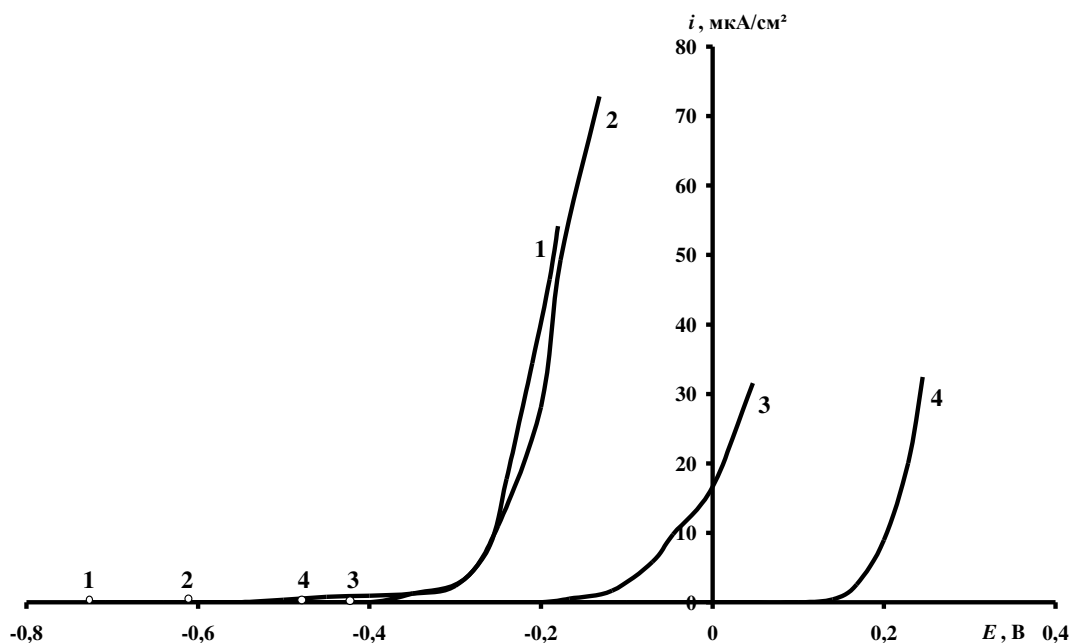


Рис. Анодные поляризационные кривые сплава 6063 в боратном буферном растворе с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl, предварительно подвергнутого ЛО-2 и затем СГФ в растворах ингибиторов (С, ммоль/л): **1** – без обработки; **2** – после ЛО-2; **3** – 10 СК; **4** – 1 ОДФК.

Результаты коррозионных испытаний в условиях камеры солевого тумана (КСТ) подтверждают высокую защитную способность СГФ пленок. На образцах поверхности сплава АД31 подвергнутых ЛО-1 первые коррозионные поражения наблюдаются через 1,5 ч испытаний. Последующая модификация поверхности этанольным раствором 10 мМ СК увеличивает $\tau_{кор} = 15$ сут. Послойная обработка поверхности этого сплава (сначала в этанольном растворе 10 мМ винилтриметоксисилана, а затем в -10 мМ СК) повышает стабильность СГФ свойств поверхности. Она также повышает защитную способность СГФ пленок на поверхности, предварительно подвергавшейся ЛО-2, что видно из результатов испытаний в КСТ: $\tau_{кор} = 19$ сут. Однако лучшей защитной способностью обладают пленки, сформированные из растворов ОДФК: $\tau_{кор} = 23$ сут.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список использованной литературы

1. Assessment of chemical conversion coatings for the protection of aluminium alloys. Ed. K. Fletcher, 2008: European Space Agency, P. 61;
2. Twite, R.L., Bierwagen, G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys // *Progress in Organic Coatings*, 1998, V. 33, P. 91–100, doi:10.1016/S0300-9440(98)00015-0;
3. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // *Corrosion*, 2003, V. 59 (5), P. 379-400, doi:10.5006/1.3277570;
4. Mohammadi M., Yazdani A., Bahrololoom M.E., Alfantazi A. Corrosion behavior of 2024 aluminum alloy anodized in presence of permanganate and phosphate ions // *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, V. 10(2), P. 219–229, doi:10.1007/s11998-012-9459-x;
5. Moutarlier V., Gigandet M.P., Normand B., Pagetti J. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species // *Corrosion Science*, 2005, V. 47(4), P. 937–951, doi:10.1016/j.corsci.2004.06.019;
6. Kuznetsov Yu.I. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York, Plenum Press. 1996. 283 p;
7. Олейник С.В., Кузенков Ю.А., Ширяев А.А. Особенности наполнения конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах в растворах ингибиторов коррозии // *Коррозия: материалы, защита*, 2019, № 7, С. 42-46, doi:10.31044/1813-7016-2019-0-7-42-46;
8. Telegdi J., Luciano G., Mahanty S., Abohalkuma T. Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self assembled fluorophosphonic acid molecular layer // *Materials and Corrosion*, 2016, V.67 (10), P. 1027-1033, doi: 10.1002/maco.201508792;
9. Balbo A., Frignani A., Grassi V., Zucchi F. Corrosion inhibition by anionic surfactants of AA2198 Li-containing aluminium alloy in chloride solutions // *Corrosion Science*, 2013, V.73, P. 80-88, doi:10.1016/j.corsci.2013.03.027;
10. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid. *Materials and Corrosion*, 2020, V.71 (1), P. 77–85 doi:10.1002/maco.201911000;
11. Foster T.T., Alexander M.R., Leggett G.J., McAlpine E. Friction force microscopy of alkylphosphonic acid and carboxylic acids adsorbed on the native oxide of aluminum. *Langmuir*, 2006, V. 22, P. 9254-9259 doi: 10.1021/la061082t

УДК 620.193.96
ББК 24.5

ПОДБОР ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ГРУНТОВКИ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-АКРИЛОВОЙ ДИСПЕРСИИ АКРАТАМ AS 07.1

А.А. Урядников¹, М.Н. Урядникова¹, Н.В. Губина², Д.И. Козин¹, Е.В. Патронова¹

¹ Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)
G.R. Derzhavin State University (Russia, Tambov)

² Публичное акционерное общество «Пигмент», (Россия, г. Тамбов)
Public Joint Stock Company "Pigment", (Russia, Tambov)

Аннотация. Проведены исследования защитной эффективности грунтовок на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1, содержащих различные ингибиторы коррозии. Показано, что наибольшая защитная эффективность наблюдается в присутствии бензоата натрия.

Annotation. Studies of the protective effectiveness of primers based on styrene-acrylic dispersion Akratam AS 07.1, containing various corrosion inhibitors, have been carried out. It has been shown that the greatest protective efficacy is observed in the presence of sodium benzoate.

Ключевые слова: стирол-акриловая дисперсия, сталь, грунтовка, ингибиторы, защитная эффективность
Keywords: styrene-acrylic dispersion, steel, primer, inhibitors, protective effectiveness

Введение

Одним из основных методов защиты металлических конструкций от атмосферной коррозии является нанесение лакокрасочных покрытий, поскольку они характеризуются множеством преимуществ перед остальными методами. Особенно выделяются лакокрасочные материалы на основе акриловых дисперсий, которые обладают широким спектром достоинств: долго сохраняют цвет, выдерживают интенсивное УФ-излучение, обладают высокой эластичностью, водоотталкивающими свойствами. Водные стирол-акриловые дисперсии характеризуются также экологичностью и пожаробезопасностью [1-2]. Защитное действие лакокрасочных материалов (ЛКМ) обусловлено высокой механической изоляцией металлической поверхности от внешней среды. Именно для этого на первой стадии нанесения ЛКМ прибегают к грунтованию, а далее наносят несколько слоёв краски. На защитные свойства влияют вводимые пигменты, которые эффективно ингибируют коррозию, а также придают плёнке цвет и повышают её прочность. Одной из самых популярных антикоррозионных добавок к лакокрасочным материалам ранее являлись хроматы, однако они экологически небезопасны, поэтому в настоящее время имеется тенденция к замене хроматов другими функциональными добавками. Важно повышать антикоррозионные свойства ЛКМ на основе акриловых дисперсий с помощью других более безопасных добавок. Лакокрасочные материалы на основе стирол-акриловых дисперсий отличаются по рецептуре, но в их составе есть определённые общие закономерности и правила. Каждый компонент, входящий в состав ЛКМ, влияет на конкретные свойства получаемого продукта, то есть имеет определённую функцию.

Целью работы является подбор наиболее оптимальной функциональной добавки – ингибитора для придания антикоррозионных свойств грунтовкам на основе стирол-акриловых дисперсий.

Методика эксперимента

Было приготовлено 9 грунтовок, при этом все компоненты в них были одинаковыми, за исключением ингибитора коррозии – в каждом случае он менялся (Таблица 1). Рецептура грунтовки по металлу на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1 разработана в ПАО "ПИГМЕНТ".

Таблица 1. Рецепт грунтовки по металлу на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1

Компонент	Масса, г
Акратам AS 07.1	180
Коалесцент	8
Антивспениватель	0,8
Гидрофилизирующее вещество	1,6
Диспергатор	2,4
Биоцид	0,4
Пигмент	40
Антикоррозионный компонент	20
Наполнитель	40
Дистиллированная вода	108
Ингибитор коррозии	1,6
Загуститель	0,8
Итого	400

В качестве ингибиторов исследованы: нитрит натрия NaNO_2 , триэтаноламин $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, смесь NaNO_2 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ в соотношении 1:1, бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ в увеличенном количестве (2,8 г), ингибиторы коррозии ИФХАН-8, ИФХАН-112, ИФХАН-114, ИФХАН-116.

ИФХАН-8 – аминспирт с характерным запахом: $P_{\text{нас}} = 10^{-3}$ мм рт. ст. (0,133 Па), III класс опасности. ИФХАН-112 – смесевой ингибитор на базе бензотриазола: $P_{\text{нас}} = 10^{-3}$ мм рт. ст. (0,133 Па), III класс опасности. ИФХАН-114 – смесь (неэквивмолярная) полиамина и слабой органической кислоты: $P_{\text{нас}} = 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (0,067 Па), III класс опасности, ГОСТ 12.1.007-76, ПДК_{рз} = 1,1 - 10 мг/м³. ИФХАН-116 - водный (40%) раствор смеси солей слабых органических кислот. Защищает черные и цветные металлы. III класс опасности. Давление паров ниже 10^{-3} мм рт. ст.

Антикоррозионную грунтовку на основе Акратам AS 07.1 наносили с помощью кисти в два слоя на обе стороны пластинки из стали марок 08 КП или 08 ПС по ГОСТ 16523 (размер пластинки 70×150 мм, толщина от 0,7 до 1,0 мм). Сушку каждого слоя проводили при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ в течение 2 ч, при температуре от 55°C до 60°C - в течение 20 минут. Окрашенные образцы помещали на 2/3 высоты в дистиллированную воду и 3%-ный раствор NaCl и выдерживали в течение 48 часов. После испытания образцы выдерживали перед осмотром на воздухе при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ в течение 1 часа. Испытания в климатической камере образцов Ст3 проводили в течение 20 суток в следующем режиме: 8 часов при 100 %-ной относительной влажности воздуха и $t = 40^\circ \text{C}$ и 16 часов при закрытой дверце и отключенной камере. Периодически визуально оценивали образцы на предмет появления продуктов коррозии на поверхности. Испытания в камере солевого тумана проводились в течение 5 суток.

Измерения потенциала во времени проводились в течение 2-х часов после погружения электрода в раствор NaCl и через сутки.

Поляризационные и импедансные измерения проводили в трехэлектродной герметичной пластмассовой ячейке после 15 минут выдержки рабочего электрода (Ст3) в растворе. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод

- платиновый. Потенциодинамическая поляризация проводилась со скоростью развертки потенциала 0,66 мВ/с с использованием потенциостата IPC-Pro (разработка ИФХЭ РАН). Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 10 кГц - 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287.

Мгновенная скорость коррозии измерялась в 3% растворе NaCl в течение 24-х ч при помощи коррозиметра «Эксперт-004», работающего по двухэлектродной схеме.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Испытания в течение 48 час в воде и 3% растворе NaCl показали, что в последнем случае в присутствии всех исследованных ингибиторов на образцах наблюдались коррозионные поражения. В воде коррозией оказались не затронуты только образцы, в составе грунтовки которых присутствовали бензоат натрия или ингибиторы ИФХАН-8 и ИФХАН-114 (рис. 1).



Рис. 1. Пластины, покрытые грунтовкой с бензоатом натрия, в воде (слева) и 3 %-ном растворе NaCl.

Рис. 2 (справа). Пластины, покрытые грунтовками с увеличенным количеством бензоата натрия, бензоатом натрия и смесью бензоата натрия и нитрита натрия (слева направо) в климатической термовлагокамере спустя 480 часов.

В камере солевого тумана все образцы через 5 суток оказались покрыты интенсивными коррозионными поражениями. В климатической камере через 20 суток испытаний практически без поражений оказались пластины, в составе грунтовки которых содержатся бензоат натрия или $C_6H_5COONa + NaNO_2$ (рис. 2). На остальных образцах в той или иной степени наблюдались коррозионные поражения.

Измерение поляризационных кривых через сутки нахождения пластин с покрытиями в 3% растворе NaCl и расчет на их основе скорости коррозии показали, что наиболее высокий защитный эффект наблюдается в присутствии в покрытии C_6H_5COONa в увеличенной концентрации ($Z=65\%$). При этом наблюдается наиболее низкая скорость коррозии - 0,029 г/(м²ч). Присутствие ингибитора вызывает торможение анодной реакции (Рис. 3).

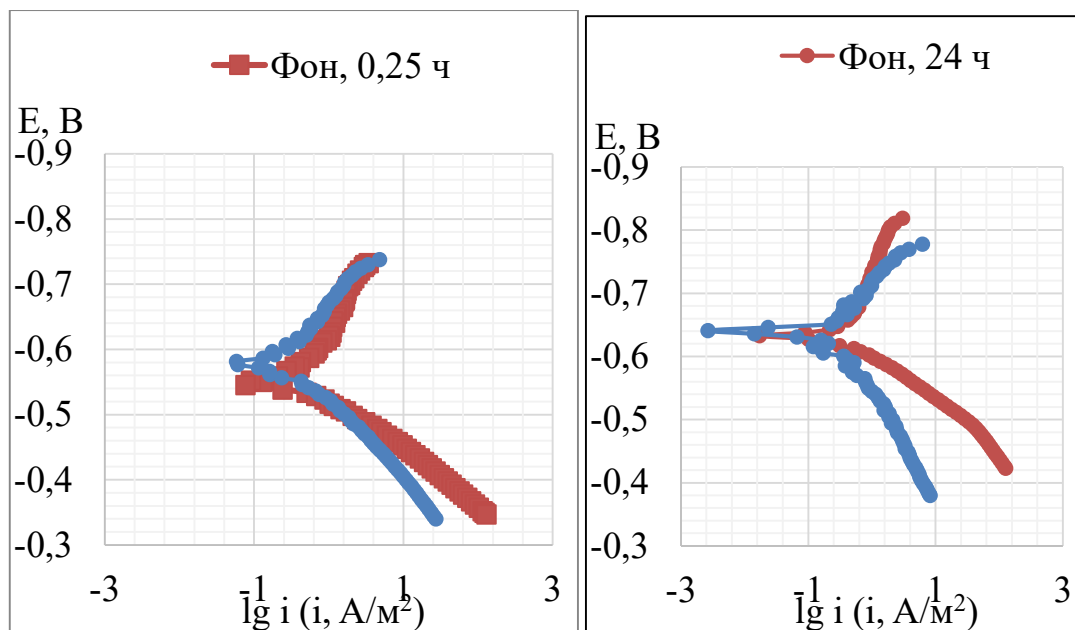


Рис.3. Поляризационные кривые на электроде, покрытом грунтовкой с бензоатом натрия в увеличенной концентрации через 0,25 ч и 24 ч экспозиции в растворе NaCl

Результаты хронопотенциометрических измерений свидетельствуют, что в течение 2-х часов после погружения электродов в раствор NaCl в присутствии всех исследуемых ингибиторов наблюдается смещение потенциала коррозии в отрицательную сторону, что говорит о торможении катодного процесса во времени (Рис. 4). Измерение потенциалов в течение 2-х часов после суточной экспозиции в растворе свидетельствует о практически постоянной величине $E_{кор}$, которая в присутствии всех исследованных ингибиторов имеет менее отрицательное значение по сравнению с $E_{кор}$ электродов без покрытия. Это подтверждает сделанный ранее вывод о торможении ингибиторами анодного процесса.

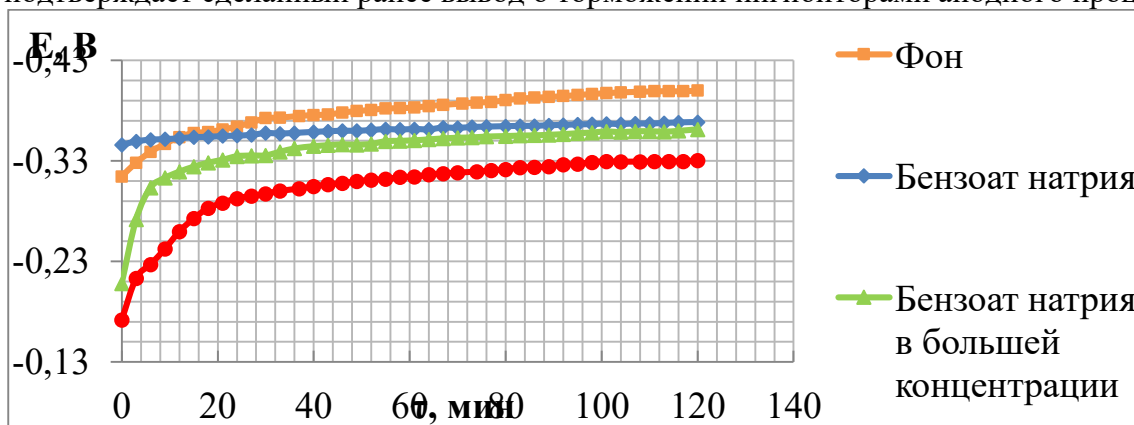


Рис. 4. Зависимости $E_{кор}$ от времени для грунтовок с ингибиторами бензоат натрия, бензоат натрия в увеличенной концентрации и со смесью бензоата натрия и нитрита натрия после 0,25 ч экспозиции в 3% растворе NaCl.

По результатам измерения мгновенной скорости коррозии методом линейного поляризационного сопротивления лучшей защитной эффективностью ($Z = 98,9 \%$) обладает грунтовка, содержащая бензоат натрия в увеличенной концентрации (Рис. 5). Эти данные подтверждаются результатами импедансных измерений (Рис. 6).

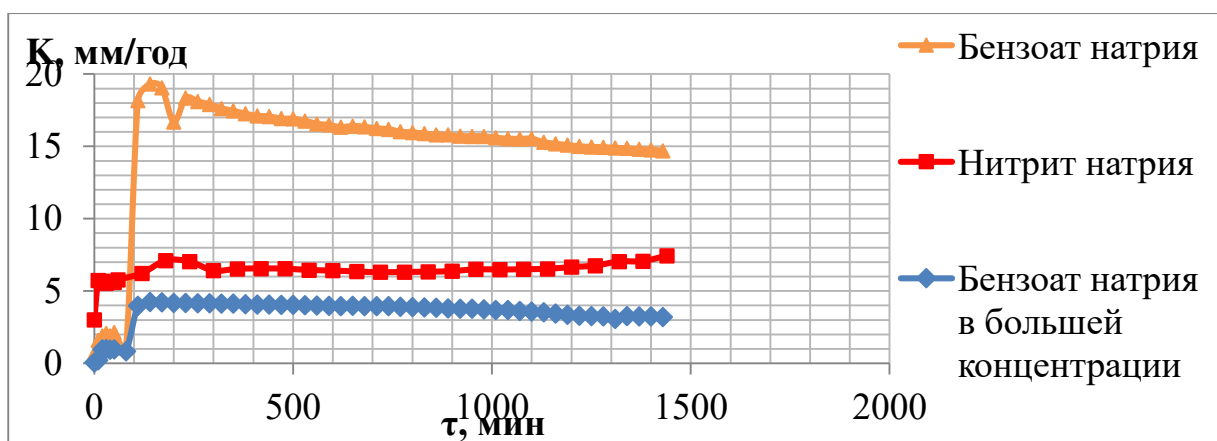


Рис. 5. График сравнения скоростей коррозии для грунтовок с бензоатом натрия, бензоатом натрия в увеличенной концентрации и нитритом натрия.

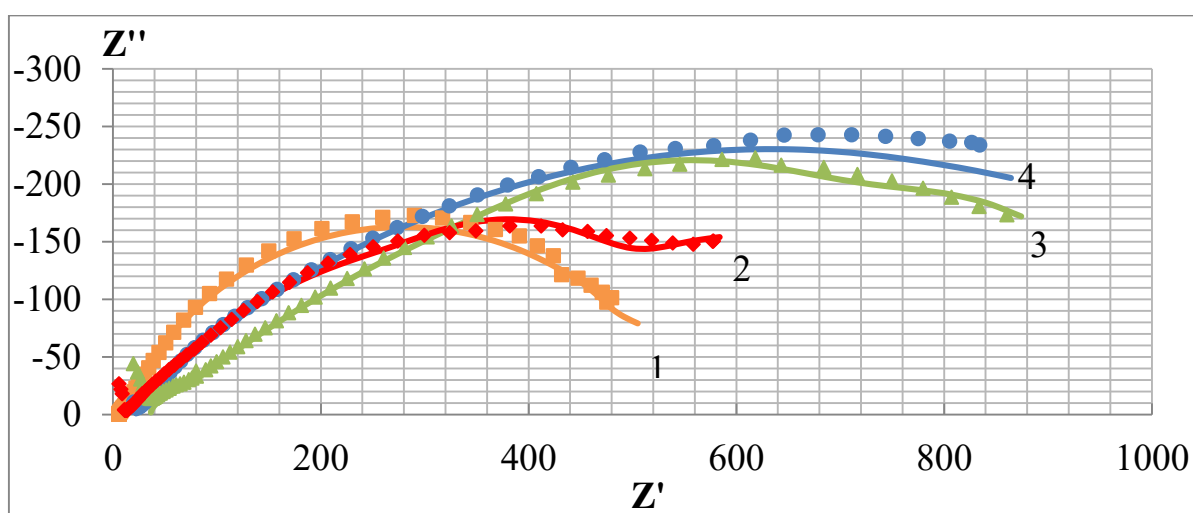


Рис. 6. Диаграммы Найквиста стальных электродов в 3% NaCl при $E_{кор}$ после 24 ч экспозиции без покрытия (1) и покрытых грунтовками с C_6H_5COONa в увеличенной концентрации (2), $C_6H_5COONa + NaNO_2$ (3), C_6H_5COONa (4).

Для составов, содержащих ингибиторы бензоат натрия, бензоат натрия в большей концентрации и смесь бензоата натрия и нитрита натрия, годографы импеданса имеют больший радиус, чем электрод без покрытия. Это свидетельствует об увеличении полного сопротивления системы и торможении коррозионного процесса в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из всех вариантов исследуемых ингибиторов атмосферной коррозии в составе грунтовок на основе стирол-акриловой дисперсии лучший результат показала грунтовка с бензоатом натрия в обычной и увеличенной концентрации.

Экспериментальные результаты получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

Список использованной литературы

1. Ю.Г. Иващенко, Н. Н. Фомина, А. Р. Исмагилов. Анализ акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2018. - № 1. – С. 6-9
2. Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. Москва: Пэйнт-Медиа, 2003. – 136 с.

УДК 620.193

ББК 34.66

**НЕКОТОРЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ПРОБЛЕМЫ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ
ПРОИЗВОДСТВЕ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**
**SOME CORROSION PROBLEMS IN AGRICULTURAL PRODUCTION AND WAYS OF
THEIR SOLUTION**

Князева Л.Г.¹, Завражнов А.И.^{1,2}
L.G. Knyazeva¹, A.I. Zavrzhnov^{1,2}

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)

²ФГБОУ ВО «Мичуринский государственный аграрный университет» (Россия, г. Мичуринск)

¹FGBNU "All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture" (Russia, Tambov)

²FSBEI HE "Michurinsk State Agrarian University" (Russia, Michurinsk)

Аннотация. Дан анализ некоторых коррозионных проблем в АПК, связанных с различными климатическими условиями, специфическими средами эксплуатации техники и оборудования и показаны некоторые частные пути решения, связанные с использованием противокоррозионных материалов, доступных и эффективных в сельскохозяйственном производстве.

Ключевые слова: коррозионные проблемы, сельскохозяйственное производство, климат, сезонность, среда эксплуатации, сталь, защита

Annotation. The analysis is given of some corrosion problems in the agro-industrial complex associated with various climatic conditions, specific operating environments for machinery and equipment, and some particular solutions are shown related to the use of anti-corrosive materials that are available and effective in agricultural production.

Key words: corrosion problems, agricultural production, climate, seasonality, operating environment, steel, protection

Введение.

Ежегодные прямые мировые потери от коррозии оцениваются в триллионы долларов. Сельское хозяйство в нашей стране по коррозионным потерям занимает второе место (20%) после топливно-энергетического комплекса (29 %) [1], что связано с неудовлетворительным состоянием противокоррозионной защиты в отрасли. Основные причины – коррозионная агрессивность сред эксплуатации, использование техники и оборудования, срок эксплуатации которого превышает нормативные сроки службы, недостаток или отсутствие эффективных доступных противокоррозионных материалов и универсальных средств для механизации технологических процессов консервации.

Необходим постоянный анализ коррозионной ситуации в сельскохозяйственном производстве. Разрушения техники и оборудования под действием атмосферной коррозии связаны с климатическими условиями. Отсутствие климатических станций в стране, обслуживающих АПК, приводит к необходимости на местах разбираться на сколько те или иные противокоррозионные материалы и оборудование для их нанесения и приготовления, эффективны в конкретных климатических условиях при соблюдении принципа адекватности стоимости защиты и коррозионной агрессивности среды.

Помимо климатических условий, возникающие коррозионные проблемы в АПК во многом предопределяют специфические условия сельскохозяйственного производства. Во-первых, это его сезонность. Наибольшие коррозионные разрушения (до 50 %) связаны с периодом хранения техники в период ее неиспользования. Особенно подвержены разрушению тонколистовая сталь, удельная масса которой в конструкциях сельскохозяйственных техники и оборудования достаточно велика, а также рабочие органы машин, резьбовые соединения, сварные швы, поверхности емкостей из-под ядохимикатов и удобрений и др. Усталостная прочность тонколистовых сталей Ст3 и 08 при коррозионных поражениях может снижаться на 35 - 40 % за год [2]. Коррозионные потери сварного соединения из стали выше, чем у основного металла

в 1,5-2,0 раза [3]. Хотя давно разработаны условия для правильного хранения сельскохозяйственной техники в период неиспользования (ГОСТ 7751-2009) и рекомендована номенклатура противокоррозионных материалов для этих целей (ГОСТ 9.014-78), анализ сегодняшней ситуации показывает, что не более 10% экономически состоятельных хозяйств придерживаются сложившейся ранее организационно-технологической системы хранения машин и оборудования, где функционирует специализированная служба, поддерживается определенная технологическая дисциплина. Однако, даже в них есть проблемы, связанные с отсутствием технологического оборудования и необходимостью выбора доступных и эффективных консервационных материалов из предлагаемых рынком, не обязательно рекомендованных в сельскохозяйственном производстве. Вигдоровичем В.И. и его учениками разработана концепция создания малокомпонентных консервационных материалов на основе отработанных масел, ингибированных противокоррозионными присадками из побочных продуктов (отходов) различных химических и нефтехимических производств с возможностью приготовления консервационных составов непосредственно в хозяйствах [1].

Во-вторых, сельскохозяйственное производство характеризуется специфическими средами эксплуатации. Одной из важных является почва, с которой непосредственно контактирует сельскохозяйственная техника при эксплуатации. Известно, что наиболее агрессивны по отношению к коррозии черноземы и болотистые почвы [2]. Показано [4], что наибольшие коррозионные потери металла происходит на поверхности почвы, а над почвой для сталей Ст3, 45 и 65Г они были на 13 % ниже. Максимальная скорость коррозии наблюдается при влажности грунта 15-25 % [2]. В почве живут различные микроорганизмы, наиболее опасными из которых, с точки зрения стимулирования коррозии, считаются сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), для жизнедеятельности которых оптимальны болотные, глинистые, илистые грунты с рН 5,5 -8. СРБ могут вызывать бактериологическую коррозию.

Удобрения, пестициды, гербициды вносят в почву для повышения ее плодородия. Средства химизации не только повышают коррозионную агрессивность почвы [5], но и непосредственно стимулируют коррозию на контактирующих с ними металлических поверхностях техники для их внесения (наземная и сельскохозяйственная авиация) и грузоподъемных устройствах.

Атмосфера в животноводческих помещениях является коррозионно-агрессивной и содержит повышенные концентрации стимуляторов коррозии (СК): водяных паров, углекислого газа, аммиака и сероводорода, способствующих возникновению углекислотной, сероводородной, бактериальной коррозии. Под руководством Вигдоровича В.И. в ФГБНУ ВНИИТиН были разработаны методики создания модельных атмосфер с этими СК [6,7]. Для борьбы с коррозией в местах контакта с животными подходят отстои растительных масел (подсолнечного (ПМ) и рапсового (РМ)). В местах, где возможна герметизация защищаемых объемов, перспективны летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) [8-11]. Под руководством Вигдоровича В.И. были получены данные о защитной эффективности ЛИК серии ИФХАН в таких условиях [8,11], в том числе и при защите гальванических пар (сталь-медь, сталь-латунь, медь-латунь) с их помощью [9,11]. Разработаны критерии универсализма ЛИК [10,11].

Деятельность сельскохозяйственного предприятия невозможна без горюче-смазочных материалов, для хранения которых до сих пор используются резервуары, изготовленные из низколегированных сталей, обладающие недостаточной коррозионной стойкостью. В коррозионных процессах внутри резервуара участвует вода, нефтепродукты, продукты их окисления, смесь воздуха с парами нефтепродуктов и растворенным в них кислородом и водой. Нередко возникают сквозные коррозионные дефекты, связанные с деятельностью микроорганизмов, которые наиболее активно размножаются при температуре 6-34°C и кислотности среды в диапазоне от 1,0 до 10,0 рН в первые 15-30 суток хранения нефтепродукта. В работе [12] для борьбы с общей и бактериальной коррозией для таких случаев предлагается использовать хиральные анионные координативно насыщенные комплексы кобальта (III).

Еще одна из коррозионных проблем связана с возможным загрязнением окружающей среды продуктами коррозии металлов и консервантами и с необходимостью в каждом конкретном случае рассчитывать возможный экологический ущерб [13].

Оптимальным способом борьбы с коррозией по соотношению затраты-эффективность применения является ингибиторная защита.

В данной работе кратко представлены отдельные результаты коррозионных исследований, проводимых в ФГБНУ ВНИИТиН по поиску возможных частных решений конкретных коррозионных проблем в АПК.

Методика эксперимента

Забор образцов, выделение навески и приготовление почвенной вытяжки были проведены в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 и ГОСТ 26483-85. Скорость коррозии стальных образцов в почвенных вытяжках определяли по методу поляризационных кривых [12]. Для исследования грунты высушивали в слое в 2-3 см в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 8 часов. Их агрессивность по отношению к стальным пластинам определяли после трехмесячной выдержки в закрытых стеклянных банках в лабораторном помещении и на открытой площадке, в банках без крышек на открытой площадке. Испытания проводили в мае-июле при средней температуре +25 °С. Влияние влажности грунта на коррозию стали изучали в закрытых крышками стеклянных банках в течение 2 недель.

Скорость коррозии определяли по изменению массы образцов [12]. Ускоренные коррозионные испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.042-75.

Исследовали коррозионные изменения на углеродистой стали Ст3, меди М1, латуни Л62 в присутствии стимуляторов коррозии в концентрациях, превышающих предельно допустимые для животноводческих помещений в три раза, CO₂ - 0,06 об. %, C(NH₃) – 60 мг/м³ и C(H₂S) – 30 мг/м³. Методики работы с ЛИК описаны в [7-11].

Результаты и обсуждение.

Известно, что наибольшими скоростями коррозии отличаются области тропического, субтропического и морского климата. Для выбора эффективных противокоррозионных материалов для защиты сельскохозяйственной техники и оборудования в таких условиях использовали длительные коррозионные испытания в 0,5 М растворе NaCl, как модельной среде, которые показали перспективность использования для таких целей доступных на селе отстоев растительных, подсолнечного (ОПМ) и рапсового (ОРМ) масел, и продуктов очистки отработанного моторного масла (ПООМ) [13]. Скорость коррозии (К) под их пленками оказалась незначительной, а защитная эффективность составила Z = 88-100 % (таблица 1).

Таблица 1. Результаты ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе NaCl

№ пп	Консервационный материал	Время выдержки в 0,5 М растворе NaCl, сутки									
		30		60		90		120		160	
		K·10 ³ , г/м ² ч	Z, %	K·10 ³ , г/м ² ч	Z, %	K·10 ³ , г/м ² ч	Z, %	K·10 ³ , г/м ² ч	Z, %	K·10 ³ , г/м ² ч	Z, %
1	ОПМ/ОРМ	0/0	100/100	0/0	100/100	0/0	100/100	1,0/1,5	98/97	6/6,6	90/89
3	ПООМ	1,8	90	2,5	89	4,4	88	1,0	98	6,6	89
4	Контроль	18		23		37		50		60	

Примечания - Температура: нанесения пленки 20°С. Толщина покрытия – 120 мкм.

Исследовали несколько образцов почвы: чернозема обыкновенного (ЧО), чернозема выщелоченного (ЧЩ), темно-каштановой (ТК) почвы, взятых на территории Тамбовской области, на предмет коррозионной агрессивности по отношению к стали Ст3. Значения К в почвенных выдержках, полученные по данным поляризационных кривых, составили, г/м²час: 0,064 – для ЧО; 0,073 – для ЧЩ; 0,065 – для ТК. Наиболее коррозионно агрессивен ЧЩ.

При изучении агрессивности высушенных грунтов по отношению к стальным пластинам получили, что в отсутствии влаги (в закрытых банках) в течении трех месяцев коррозия не начиналась (K ~ 0 г/м²·ч), в отличие от образцов в банках без крышек на открытых площадках (таблица 2). Наиболее агрессивны ЧЩ и ЧО с добавкой аммиачной селитры и азофоски. В насыщенных растворах минеральных удобрений за 60 суток, скорость коррозии

на стали Ст3, определяемая гравиметрическим методом, по сравнению с твердым веществом, возрастает на порядок. Самым агрессивным из исследованных удобрений, как в твердом, так и в жидком виде, оказалась аммиачная селитра. В твердом состоянии $K = 0,023 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, в жидком - $0,240 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Наименее агрессивен – карбамид.

Таблица 2. Скорость коррозии стальных пластин Ст3 в различных грунтах при испытаниях в открытых банках на открытой площадке

№ п/п	Грунт	Минеральное удобрение (1 об. %)	Скорость коррозии K, г/м ² час	
			14 суток	45 суток
1	ЧЩ/ЧО	без удобрения	0,0023/0,0015	0,0042/0,0023
2	ЧО	азофоска/карбамид	0,0023/0,0018	0,0045/0,0023
		аммиачная селитра/ суперфосфат	0,0023/0,0018	0,0042/0,0023
3	ТК	без удобрения	0,0021	0,0024

При увлажнении грунта до 25 % дистиллированной водой скорость коррозии всех исследуемых образцов, определенная гравиметрически, находилась в диапазоне $0,0035 - 0,0041 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, а при 50 % составляла $0,0019 - 0,024 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Возможно, уменьшение K при повышении влажности грунтов связано с затруднением катодного процесса из-за осложнения аэрации грунта, насыщенного влагой. Аналогичная картина наблюдается при увлажнении до 25 и 50 % растворами минеральных удобрений. Наиболее агрессивны почвы, содержащие аммиачную селитру (таблица 3). В суперфосфате, мочеvine и аммиачной селитре коррозия протекает более равномерно, чем в азофоске, где преобладает питтинговая коррозия.

Таблица 3. Скорость коррозии стали Ст3, увлажненной до 25/ 50 % растворами минеральных удобрений (1мг/1 л воды)

Грунт	Скорость коррозии стали Ст3 в грунте $K 10^4, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Увлажнитель:				
	Вода	Азофоска	Аммиачная селитра	Карбамид	Суперфосфат
ЧЩ	41/24	80/60	90/50	25/25	30/25
ЧО	39/20	75/60	85/60	25/20	25/20
ТК	35/19	80/50	90/50	20/20	25/25

Стальные поверхности со следами минеральных удобрений хорошо защищают нефтяные и синтетические, в том числе и отработанные масла (ММО, ОМ-D)[13], особенно ингибированные Эмульгином (5 масс. %), водно-восковые составы (ВВС) серии Герон (ТУ 0255-001-11475232-2002) и растительные масла [13,14] (таблица 4). Лучшие результаты продемонстрировал ОПМ, который независимо от состояния поверхности (со следами или без удобрений) полностью ее защищает в течение 14 суток.

Таблица 4. Результаты ускоренных коррозионных испытаний (14 суток) стальных образцов со следами минеральных удобрений в 0,5 М растворе NaCl

№ пп	Консервационный материал	Z на стали со следами удобрений, %			
		Аммиачная селитра	Азофоска	Карбамид	Суперфосфат
1	Герон/Герон Л	91/77	92/75	86/92	89/93
2	Герон – Б/Герон ЛБ	96/81	95/82	99/91	97/78
3	Mobil-Devlac (M-D)/ O M-D	69/75	68/75	61/С	55/58
4	O M-D + 5 масс.% Эмульгина	85	83	88	92
5	M-10Г2к/ММО	71/98	70/98	75/97	76/97
6	M-10Г2к +5 масс.% Эмульгина	78	77	80	82
6	ПМ/ОПМ	98/~100	98/~100	96/~100	97/~100
	Контроль*	806	668	465	518

Примечания: * - Скорость коррозии, г/м²ч. С – стимулирование коррозии

Установлено, что при относительной влажности воздуха $H = 100\%$ сталь Ст3 в большей степени подвержена общей коррозии, чем медь или латунь, причем скорость коррозии с течением времени возрастает (таблица 5). Эта тенденция сохраняется при $H = 100\%$ и одновременном присутствии CO_2 , H_2S , NH_3 в концентрациях, в три раза превышающих предельно допустимые для животноводческих помещений.

Таблица 5. Изменение скорости коррозии во времени (гравиметрические исследования)

τ, час	Атмосфера Н = 100%.	Изменение скорости во времени на металлах, К, г/(м ² ·ч),					
		Сталь Ст3		Латунь Л62		Медь М1	
		без ЛИК	ИФХАН-118	без ЛИК	ИФХАН-118	без ЛИК	ИФХАН-118
340	без СК	0,01200	0,00072	0,00880	0,00140	0,0039	0,0018
	СО ₂ +NH ₃ +H ₂ S	0,03100	0,00040	0,02700	0,01512	0,1000	0,0120
680	без СК	0,03600	0,00036	0,00140	0,00015	0,0016	0,0007
1360	без СК	0,06400	0,00064	0,00070	0,00011	0,0012	0,0005

Заключение. Таким образом, в сельскохозяйственном производстве есть много нерешенных коррозионных проблем, связанных, в том числе, с климатическими условиями и специфическими средами эксплуатации техники и оборудования. Одним из путей решения является использование противокоррозионных материалов, доступных и эффективных в сельскохозяйственном производстве, при соблюдении принципа адекватности стоимости защиты и коррозионной агрессивности среды.

Список использованной литературы

1. Вигдорович В.И. Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями/В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля – Москва: Издательство «КАРТЭК», 2014.-232 с.
2. Романченко, Н.М. Защита сельскохозяйственной техники от коррозии: учеб. пособие / Н.М. Романченко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2016 – 188 с.
3. Петрашев, А.И. Совершенствование технологических процессов и ресурсосберегающих средств консервации сельскохозяйственной техники при хранении: дис. ... д-ра техн. наук: 05.20.03. / Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И.Вавилова / Петрашев Александр Иванович. – Тамбов. – 2007. – 400 с.
4. Износ и коррозия сельскохозяйственных машин / М.М. Севернев, Н.Н. Подлекарев, В.Ш. Сохадзе, В.О. Китиков; под ред. М.М. Севернева. - Минск: Беларус. навука, 2011. – 333 с.
5. Черноиванов В.И., Северный А.Э, Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Петрашев А.И., Вигдорович В.И., Князева Л.Г. Сохраняемость и противокоррозионная защита техники в сельском хозяйстве. М: ГНУ ГОСНИТИ. 2009. - 240 с.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Шель Е.Ю., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Урядников А.А. Моделирование коррозионно-агрессивных атмосфер для оценки эффективности летучих ингибиторов// Заводская лаборатория. Диагностика материалов.2018. -Т.83, № 7.С.42-46
7. Князева Л.Г., Дорохов А.В., Курьято Н.А., Прохоренков В.Д. Влияние агрессивных атмосфер животноводства на коррозию металлов// Наука в центральной России. - 2020. №1(43). -С.69-80.
8. Vigdorovich, V.I. Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFKhAN series at high concentrations of CO₂, H₂S and NH₃ / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, L.G. Knyazeva, A.V. Dorochoy, A.A. Uryadnikov// International journal of corrosion and scale inhibition. – 2018. – Vol. 7. - № 2. - Pp. 175-184.
9. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Дорохова А.Н., Дорохов А.В., Урядников А.А. Влияние летучего ингибитора ИФХАН-114 на эффективность работы ряда контактных гальванических пар металлов и скорость коррозии их составляющих в атмосфере животноводческих помещений//Российская сельскохозяйственная наука. 2018. № 6. С. 65-69
10. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G. Universality of Volatile Corrosion Inhibitors in Terms of Agricultural Production Requirements//Russian Agricultural Sciences. 2019. Т. 45. № 3. С. 307-314.
11. Вигдорович В.И. Коррозия и защита металлов летучими ингибиторами в условиях животноводческих помещений (монография)/В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Л.Г. Князева и др. - Тамбов. Изд-во Першина Р.В.-2019-185 с.
12. Зеленцова В.А., Белоглазов С.М., Князева Л.Г., Корнев А.Ю. О защите от бактериальной коррозии резервуаров для временного хранения нефтепродуктов в АПК// Наука в центральной России. 2021. №2. С. 83-94.
13. Князева Л.Г. Научные основы создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработавших нефтяных масел и растительного сырья: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / ГОУВПО «Тамбовский государственный технический университет». 2012.
14. Петрашев А.И., Князева Л.Г., Прохоренков В.Д., Клепиков В.В. Технология консервации аграрной техники водно-восковым составом «Герон»// Наука в центральной России. 2013. №1. С. 53-56.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА
НА СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ**
**INFLUENCE OF ELECTRODEPOSITION PARAMETERS
AND ELECTROLYTE COMPOSITION ON THE
SUPERHYDROPHOBIC PROPERTIES OF ZINC COATINGS**

Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Поляков Н.А.
Botryakova I.G., Glukhov V.G., Polyakov N.A.

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)
E-mail: mnemozina86@list.ru

Аннотация: Работа посвящена исследованию влияния параметров электроосаждения и состава электролита на супергидрофобные свойства цинковых покрытий. Как известно, супергидрофобные (СГФ) свойства материалу придаёт микро и наношероховатость поверхности в сочетании с обработкой веществами, понижающими поверхностное натяжение. Поэтому особое внимание было уделено изучению морфологии поверхностей, полученных из разного типа электролитов цинкования - кислых и щелочных, в том числе для композиционных цинковых покрытий. Был сделан вывод, что супергидрофобные цинковые покрытия получают в случае кислого рН только при добавлении нитрат-ионов к раствору. Из щелочных растворов не удается получить СГФ цинковые покрытия без дополнительных добавок. В случае композитных цинковых покрытий наиболее оптимальными по качеству и свойствам СГФ получают покрытия из кислых электролитов.

Abstract: The work is devoted to the study of the influence of the parameters of electrodeposition and the composition of the electrolyte on the superhydrophobic properties of zinc coatings. As is known, the superhydrophobic (SHP) properties of the material are given by micro and nano roughness of the surface in combination with treatment with substances that reduce surface tension. Therefore, special attention was paid to the study of the morphology of surfaces obtained from different types of galvanizing electrolytes - acid and alkaline, including for composite zinc coatings. It was concluded that superhydrophobic zinc coatings are obtained in the case of an acidic pH only when adding nitrate ions to the solution. In alkaline solutions, it was not possible to obtain SHP zinc coatings without additional additives. In the case of composite zinc coatings, coatings made of acidic electrolytes are the most optimal in terms of the quality and properties of SHP.

Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, супергидрофобные покрытия
Keywords: electrodeposition, composition coatings, superhydrophobic coatings

Как известно, супергидрофобные (СГФ) свойства материалу придаёт микро и наношероховатость поверхности в сочетании с обработкой веществами, понижающими поверхностное натяжение. Шероховатость, достигнутая методом электроосаждения, должна удовлетворять требованиям полимодальности поверхности (для обеспечения режима смачивания Касси-Бакстера) при этом морфология осадков, в целом, зависит от структуры металла и условий электроосаждения: состава и рН электролита, плотности тока и времени электролиза. В данной работе исследовали возможность получения СГФ цинковых покрытий из кислых и щелочных электролитов, а также из электролитов-суспензий на их основе.

В большинстве работ, в которых СГФ поверхности формируют с применением электрохимических методов, используют режимы электролиза, при которых в условиях диффузионных ограничений осаждаются дендритные структуры. Такие покрытия позволяют получать высокие краевые углы смачивания и обладают хорошими коррозионными характеристиками, см. например [1], но не стойки к минимальному абразивному воздействию. В этой связи поиск путей получения механически прочных СГФ покрытий электрохимическими методами является актуальной задачей.

Электроосаждение вели из кислых электролитов цинкования следующего состава (г/л) и условиях: 1) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 250, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 80, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - 40, рН 3,5...4,5, при 25°C, 8-10 А/дм²; 2) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 22, HNO_3 - 68мМ, рН 2, при 25°C, 5 А/дм²; щелочные (г/л): ZnO - 10, $NaOH$ - 80, $SnCl_4$ - 1 г/л, при 50°C, 1,5 А/дм². В данные электролиты (кроме кислого второго

типа), вводили добавки дисперсных частиц: смесь нано- и микродисперсных частиц Al_2O_3 (40 нм и 10 мкм соответственно) в количестве до 20 г/л в соотношении 1:2 и фторопласт-4Д в виде водной суспензии в количестве 100 мл/л. Полученные покрытия, кроме Zn-фторопласт, обрабатывали гидрофобизатором – 10 мМ раствором стеариновой кислоты в этиловом спирте.

Кислый раствор цинкования позволяет получать компактные матовые цинковые покрытия. Морфология осадков довольно развитая, представлена характерными для таких электролитов слоистыми структурами [1, 2], которые, однако, при обработке раствором стеариновой кислоты не позволяют получать СГФ краевые углы смачивания.

Как показали в [3] А.А. Гау и Ф. Бергсма добавление нитрат-ионов к кислым электролитам цинкования оказывает заметное влияние на морфологию электроосажденного цинка. Введение нитрат-ионов приводит к образованию «губчатых», но сравнительно плотных осадков с развитой структурой поверхности. Авторы объяснили это включением оксида в осадок в результате окислительной способности нитрат-иона и изменением кинетики катодного процесса. Это несколько ухудшает внешний вид покрытия, с точки зрения декоративных свойств, однако после обработки стеариновой кислотой позволяет получить СГФ покрытие, относительно устойчивое к механическим воздействиям.

В целях получения полимодальной поверхности больше подходят щелочные электролиты. По данным сканирующей электронной микроскопии морфология покрытий из цинкатного электролита без добавок имеет развитую поверхность и после обработки стеариновой кислотой приобретает угол смачивания близкий к СГФ.

Перспективными, с точки зрения СГФ покрытий, устойчивых к абразивным воздействиям, видятся композиционные электрохимические покрытия. Однако попытки осадить композиционное покрытие, обладающее СГФ свойствами, из щелочного электролита с добавлением смеси оксидов алюминия не увенчались успехом. Напротив, из кислого электролита удается получить композиционные покрытия, приобретающие после обработки гидрофобизатором СГФ свойства с углом смачивания более 155° . Оценка химического состава таких композиционных цинковых покрытий с помощью локального энергодисперсионного анализа показывает наличие в составе осадков сравнительно высокого содержания реперных элементов Al и O, количество включений оксида алюминия достигает 5...7 масс.% [2].

Композиционные покрытия Zn-фторопласт также осаждались из цинкатного электролита с большими трудностями, чем из кислого. Частицы довольно быстро коагулировали и выпадали в осадок, требовалось постоянное (перед каждым осаждением) применение ультразвукового перемешивания. Морфология цинкового покрытия с фторопластом, полученного из щелочного электролита, значительно отличается от покрытия из кислого раствора. Поверхность последних представлена глобулами, представляющими собой переплетение нитевидных образований, а общее содержание политетрафторэтилена в полученных композитах достигает 30 масс.% [2]. Характерной особенностью таких покрытий является повышенное содержание кислорода в их составе, что обусловлено образованием сравнительно большего количества поверхностного оксида цинка на фоне существенного развития морфологии поверхности осадков. Покрытия, полученные как из кислого, так и из щелочного электролита, не требовали обработки гидрофобизатором и были СГФ либо после длительной выдержки на воздухе, либо после часовой выдержки при 200°C . Средний угол смачивания покрытий Zn-фторопласт из щелочного электролита составляет 155° , из кислого – 150° .

Список использованной литературы

1. Polyakov N.A., Botryakova I.G., Glukhov V.G., Red'kina G.V., Kuznetsov Yu.I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // Chemical Engineering Journal 2021. V.421. 127775.
2. Ботрякова И.Г., Алиев А.Д., Поляков Н.А. Морфология и химический состав композиционных электрохимических покрытий Zn- Al_2O_3 и Zn-политетрафторэтилен // Практика противокоррозионной защиты. — 2020. — Т. 25, № 1. — С. 59–63
3. Gay A.J., Bergsma, F. The Influence of Nitrate Ion on the Morphology of Zinc Electrodeposits // Electrochim. Acta. 1978. V. 23 – P. 1067–1072.

УДК 621.7.029:621.357.7

**ПАССИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА MA2-1 В ЛАНТАН-,
МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕМ РАСТВОРЕ
PASSIVATION OF THE SURFACE OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY
IN LANTHANUM-, MANGANESE-CONTAINING SOLUTION**

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Ваграмян Т.А.
Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Simonova M.A., Vagramyan T.A.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (Россия, г. Москва),
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia)*

Аннотация: Разработан раствор для нанесения защитных адгезионных лантан-, марганецсодержащих покрытий под ЛКП на поверхность магниевого сплава MA2-1 взамен высокотоксичных хроматных покрытий, а также в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий в легких условиях эксплуатации, например, для межоперационного хранения изделий.

Abstract: A solution has been developed for applying protective-adhesive lanthanum-, manganese-containing coatings under paintwork on the surface of magnesium alloy AZ31B instead of high-toxic chromate coatings, as well as independent anticorrosive coatings under mild operating conditions, for example, for inter-operation storage of products.

Ключевые слова: защита от коррозии, конверсионные покрытия, лантансодержащие покрытия, обработка поверхности, бесхроматная пассивация, редкоземельные металлы.

Keywords: corrosion protection, conversion coatings, lanthanum-containing coatings, surface treatment, chromate-free passivation, rare-earth metals.

Возрастающая потребность авиационной, космической, военной и др. отраслей в легких материалах с высокими прочностными характеристиками, способных выдержать высокие нагрузки в различных средах и условиях эксплуатации, предопределяет все возрастающие масштабы применения магниевых сплавов [1]. Недостатками магния и его сплавов являются низкие сопротивляемость коррозии и износостойкость.

С целью защиты магниевых сплавов от коррозии и износа на их поверхность наносят защитные покрытия: лакокрасочные, гальванические (в т.ч. конверсионные) гидридные, аноднооксидные, газоплазменные и др. [2-4]. Согласно [5] ведущее место среди методов и средств защиты магния и его сплавов занимают конверсионные покрытия, как самостоятельные, так и в сочетании с ЛКП.

В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов в настоящее время чаще всего используются хроматные покрытия.

Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до 200 мг/м² Cr⁶⁺, во многих странах применение конверсионных хроматных покрытий существенно ограничено либо запрещено.

В литературе в числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк и их сплавы [6,7]. С учетом изложенного, возможной заменой адгезионным конверсионным хроматным покрытиям могут стать церий- или лантансодержащие конверсионные покрытия.

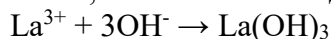
В рамках настоящего исследования разрабатывались лантансодержащие покрытия и проводилось их сравнение с хроматными покрытиями на магниевом сплаве MA2-1.

С учетом технологичности, безопасности, доступности в настоящей работе в качестве основных компонентов конвертирующих растворов были выбраны азотнокислая соль лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и перманганат калия KMnO_4 .

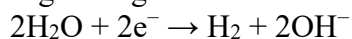
Проведенные эксперименты позволили определить области концентраций компонентов раствора (1-6 г/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,5-2 г/л KMnO_4), в которых формируются конверсионные равномерные покрытия хорошего внешнего вида с высокими защитной способностью (50-54 с) и прочностью сцепления [8].

Исследование влияния кислотности раствора на защитную способность покрытий показало, что допустимые значения pH находятся в интервале 2,0-3,0, а оптимальные - в интервале от 2,5 до 3 единиц pH. При $\text{pH} < 2,0$ покрытия не формируются, а при повышении pH раствора до значений $\text{pH} \geq 4$ в растворе выпадает осадок нерастворимых соединений лантана.

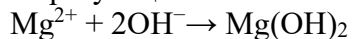
Механизм формирования покрытий в растворе с перманганатом калия в области pH 2-3, возможно, описывается следующими реакциями:



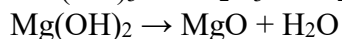
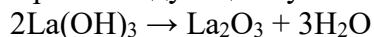
Одновременно происходит растворение магниевой основы и восстановление воды, приводящее к подщелачиванию раствора у границы раздела фаз:



Образующиеся ионы магния образуют гидроксид магния:

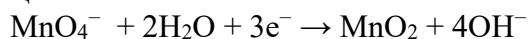


При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий:

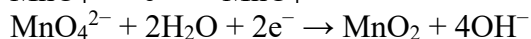
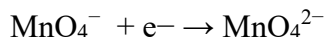


Перманганат калия на начальной стадии также действует в качестве окислителя, что приводит к локальному увеличению значения pH и позволяет осаждать $\text{La}(\text{OH})_3$.

Снижение концентрации H^+ в дальнейшем способствует протеканию следующих реакций:



или



В связи с этим, оксид марганца также может включаться в формирующиеся покрытия наряду с оксидами магния и лантана.

Исследован химический состав формирующихся лантансодержащих покрытий. Обзорные РФЭ спектры покрытия, сформированного в рабочем растворе, свидетельствуют о наличии в покрытии кислорода, лантана, марганца, и магния. Из индивидуальных спектров магния видно, что он присутствует в покрытии в виде MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Лантан, как и следовало ожидать, включается в покрытие в виде La_2O_3 , а марганец включается в покрытие в виде оксида марганца IV.

С помощью эллипсометрии были определены толщины разрабатываемых и выбранных в качестве объекта сравнения конверсионных покрытий на магниевом сплаве. Следует обратить внимание, что при существенно меньшей толщине (180 нм) La , Mn содержащие покрытия по защитной способности превосходят хроматные покрытия.

Результаты коррозионных испытаний по ISO 4536 (SD test) магниевых образцов с лантансодержащими покрытиями, а также с хроматными слоями. Видно, что наибольшей защитной способностью обладают La , Mn -содержащие покрытия. Первые локальные очаги коррозии появились через 30 час испытаний. Образцы с хроматным покрытием начинают корродировать после 20 часов экспозиции под солевыми каплями соответственно. Следует обратить внимание, что первые локальные очаги коррозии на магниевой основе без покрытия появляются уже через 0,5 часа коррозионных испытаний.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов

магниевого сплава МА2-1 с нанесенными конверсионными покрытиями, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Esosolor ПЭ RAL 9016/P.

Испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний по международному стандарту ISO 9227 (табл. 1).

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний

№	Покрытие	Ширина распространения коррозии от линии надреза, h (ISO 9227)	Оценка распространения коррозии от надреза (ASTM D 1654-08)	
			Распространение коррозии от надреза, мм	Классификация (от 0 до 10)
1	Mg	9,58	6,32	4
2	La,Mn	0,26	0,16	9
3	Cr(VI)	0,15	0,2	9

Следует отметить, что наименьшая глубина распространений коррозии под пленку ЛКП от надреза наблюдается у образцов с адгезионными хроматными и La,Mn-содержащими покрытиями (класс 9 по десятибалльной шкале согласно американскому стандарту ASTM D 1654-08).

Прочность сцепления покрытий определялась с помощью цифрового адгезиометра PosiTest AT методом нормального отрыва, основанном на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы. Установлено, что прочность сцепления у образца с лантан-, марганецсодержащим адгезионным покрытием больше, чем у образца с хроматным покрытием: 13,65 против 13,15 МПа. Следует отметить, что снижение адгезии (%) после 240 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана у данных покрытий составляет 18,1 и 20,8% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028

Список использованной литературы

1. Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А. О современных тенденциях развития магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 94-105.
2. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В., Анतिकоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 95-105.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Аснис Н.А. Адгезионные конверсионные покрытия под лакокрасочные покрытия на магниевых сплавах // Цветные металлы. 2019. №10 (922). С.66-71.
4. Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А. Формирование пассивных пленок на магнии в щелочных растворах и абсорбция на них анионов органических кислот // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 2. С. 41-48.
5. Jin Zhang and Chaoyun Wu, Corrosion and Protection of Magnesium Alloys - A Review of the Patent Literature // Recent Patents on Corrosion Science. 2010. No. 2. P. 55-68.
6. Montemor M.F., Simões A.M., Carnezim M.J. Characterization of rare-earth con-version films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection // Appl. Surf. Sci. 2007. 253. P. 6922-6931.
7. Chen Lin, Chen Changguo, Wang Ningning, Wang Jimin, Deng Ling, Study of Cerium and Lanthanum Conversion Coatings on AZ63 Magnesium Alloy Surface. // Rare Metal Materials and Engineering. 2015. V. 44. No 2. P. 333-338.
8. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Simonova M.A., Vagramyan T.A., Arkhipushkin I.A. Passivation of the surface of AZ31B magnesium alloy in solutions based on salts of rare-earth metals // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 3. P. 961-975.

УДК 620.193.27

ББК 24.52

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АУСТЕНИТНОЙ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ СУЛЬФАТНОМ СОЛЕВОМ
РАСТВОРЕ**
**INVESTIGATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STAINLESS
STEEL IN CONCENTRATED SULFATE SOLUTION**

Бердникова Г. Г., Урядников А. А.
Berdnikova G. G., Uryadnikov A. A.

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)
Tambov State University named after G. R. Derzhavin (Tambov, Russia)

Аннотация: определены скорость коррозии и глубинный показатель конструкционной стали марки AISI316L в концентрированном солевом растворе при повышенной температуре. Оценена склонность стали к межкристаллитной коррозии электрохимическими методами исследования.

Abstract: the corrosion rate and the depth index of structural steel of the AISI316L brand in a concentrated salt solution at an elevated temperature are determined. The tendency of steel to intercrystalline corrosion by electrochemical research methods is estimated.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, межкристаллитная коррозия, концентрированный солевой раствор
Keywords: stainless steel, intercrystalline corrosion, concentrated salt solution

Нержавеющие стали имеют весьма высокую популярность, что объясняется, прежде всего, их уникальными характеристиками, которыми не обладают сплавы на основе железа с углеродом. Имеется большое разнообразие марок нержавеющих сталей, представленных на современном рынке, и это позволяет подбирать их для успешного решения технологических задач различного характера.

Конструкционные стали должны обладать коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах без потери своих физических характеристик, например, при контакте с разбавленными и концентрированными растворами минеральных кислот, органическими кислотами и органическими растворителями, агрессивными многокомпонентными солевыми растворами в жёстких режимах эксплуатации.

Объектом исследования служила конструкционная криогенная сталь марки AISI316L (США). Данная нержавеющая сталь аустенитного типа, достаточно широко применяется в различных отраслях промышленности - нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, бумажно-целлюлозной, машиностроительной; из неё изготавливают резервуары и контейнеры для хранения химических веществ, в пищевой, фармацевтической и медицинской сфере. Сплав легко обрабатывается, поэтому из него изготавливают трубы, листы, профили и пр.

Состав коррозионной среды: основные компоненты - сульфаты аммония и натрия ~19,0 масс.% и ~7,5 масс.% соответственно, карбонат натрия ~1,0 масс.%, а также ~1,0 масс.% суммарного содержания сульфатов кальция и магния, гидросульфатов кальция и натрия, нитратов, хлоридов, силикатов и свободной углекислоты, pH - 4,15. Рабочий раствор готовился из рассчитанных навесок солей квалификации «ч.д.а.» с добавлением азотной, соляной и серной кислот квалификации «х.ч.», контролировалось значение pH.

Методика коррозионных испытаний соответствует ГОСТ 9.908-85 [1]. Время экспозиции образцов 30 суток с контролем через 10 и 20 суток. Температура коррозионной среды 95 °С, время нагрева – ежедневно в течение 10 часов. Общее время нагрева составило не менее 310 часов. Температура в выключенной камере не опускалась ниже 40 °С. Перед опытом образцы зачищали до зеркального блеска, обезжиривали ацетоном, сушили и взвешивали на аналитических весах модели GR-200 с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г, после чего

подвешивали на армированных крючках по три в сосудах со свободным доступом кислорода. Скорость коррозии (К) определяли в г/(м²×час) и пересчитывали на проникаемость (глубинный показатель), мм/год.

Результаты коррозионных испытаний представлены в таб.1. Поверхность образцов после коррозионных испытаний при визуальной оценке выглядела блестящей, без видимых очагов коррозии, трещин и питтингов. Продукты коррозии легко снимались мягким ластиком.

Таблица 1. Коррозионная стойкость образцов стали AISI316L при температуре 95⁰C в концентрированном солевом растворе

Время экспозиции, час	$K_{cp} \times 10^4$, г/(м ² ×час)	$P \times 10^3$ мм/год	Наблюдения (состояние поверхности образцов)
240	9,66	1,08	Поверхность образцов блестящая, без видимых изменений
480	3,04	0,34	
744	1,85	0,21	Поверхность образцов полуматовая, без видимых изменений

Поскольку нержавеющие стали подвержены целому ряду специфических разрушений, в частности, межкристаллитной коррозии (МКК), представлялось целесообразным оценить склонность к ней исследуемой марки стали. Межкристаллитная коррозия (МКК), как один из видов локального коррозионного разрушения нержавеющих сталей, вызвана нарушением пассивного состояния границ зерен и в кислых средах развивается при потенциалах, отвечающих областям активно-пассивного перехода и перепассивации [2].

Для оценки склонности стали AISI316L к МКК были выбраны электрохимические методы, используемые для нержавеющих сталей аустенитного типа в соответствии с ГОСТ 9.914-91 «Стали коррозионностойкие аустенитные. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии» [3], который устанавливает ускоренные электрохимические методы определения стойкости против МКК коррозионностойких сталей: капельный (метод ПК-1), измерения потенциала коррозии (метод ПК-2), потенциодинамической реактивации (метод ПДР). Основным преимуществом электрохимических методов определения склонности сплавов к МКК является возможность применения их в реальных условиях в сочетании с высокой экспрессностью.

Электрохимические измерения в настоящей работе выполнены на потенциостате ИРС-рго, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Для метода ПДР применялась трёхэлектродная ячейка со вспомогательным платиновым электродом. Все потенциалы пересчитаны на н.в.ш.

Метод ПК-1 заключается в выдержке образца или участка поверхности изделия под каплей испытательного раствора при комнатной температуре и измерении потенциала коррозии через 2 мин. Применяли образцы прямоугольной формы. На выделенные участки поверхности стали наносили каплю испытательного раствора (HNO₃ 5 %-ная, HCl, FeCl₃×6H₂O) диаметром ~0,1 см³, в которую, не касаясь поверхности стали, погружали капилляр электролитического ключа, заполненный испытательным раствором. Сталь считают нестойкой, если устанавливается отрицательный потенциал, и стойкой - если устанавливается положительный потенциал. Заключение о стойкости стали против МКК делают на основании не менее четырех одинаковых по знаку значений потенциала из пяти измеренных.

Обобщенная кривая зависимость потенциала во времени в шести произвольных точках поверхности представлена на рис. 1, значения потенциала стали после выдержки под каплей испытательного раствора - в таб. 2. Положительное значение потенциала электрода во всех произвольно выбранных точках поверхности образца указывает на стойкость стали к МКК.

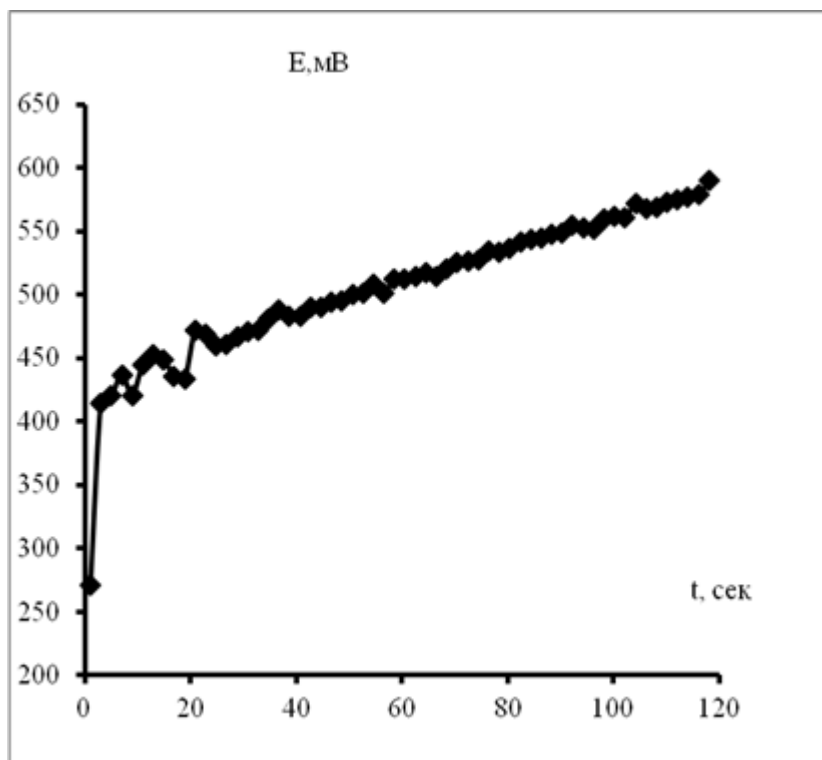


Рис. 1. Обобщенная кривая зависимость потенциала во времени на стали AISI316L при определении склонности к МКК по методу ПК-1.

Таблица 2.

Значения потенциала стали AISI316L после выдержки под каплей испытательного раствора по методу ПК-1.

Номер точки поверхности электрода	1	2	3	4	5	6
Потенциал электрода, В	+ 0,55	+ 0,60	+ 0,54	+ 0,65	+ 0,58	+ 0,63

Сущность метода ПК-2 заключается в выдержке образца стали с предварительно протравленной поверхностью в объеме испытательного раствора (HNO_3 5 %-ная, HCl , $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) при комнатной температуре и измерении потенциала коррозии через 2 мин.

Непосредственно перед испытанием проводили дополнительное химическое травление образцов в течение 30 мин во фторопластовой емкости в растворе для травления (HNO_3 50 %-ная + 2 М NH_4F), затем промывали дистиллированной водой и сушили. Испытуемую поверхность пассивировали в течение 1 мин в растворе для пассивации (HNO_3 50 %-ная), промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой.

Оценку стойкости стали против межкристаллитной коррозии определяли по значению измеренного потенциала. На образцах стали, нестойкой против межкристаллитной коррозии, устанавливается потенциал $-0,2$ В и более отрицательный, а на образцах стали, стойкой к межкристаллитной коррозии от $+0,3$ до $+0,6$ В.

Основные результаты представлены на рисунке 2. Эксперимент дублировался 5 раз, сходимость результатов удовлетворительная.

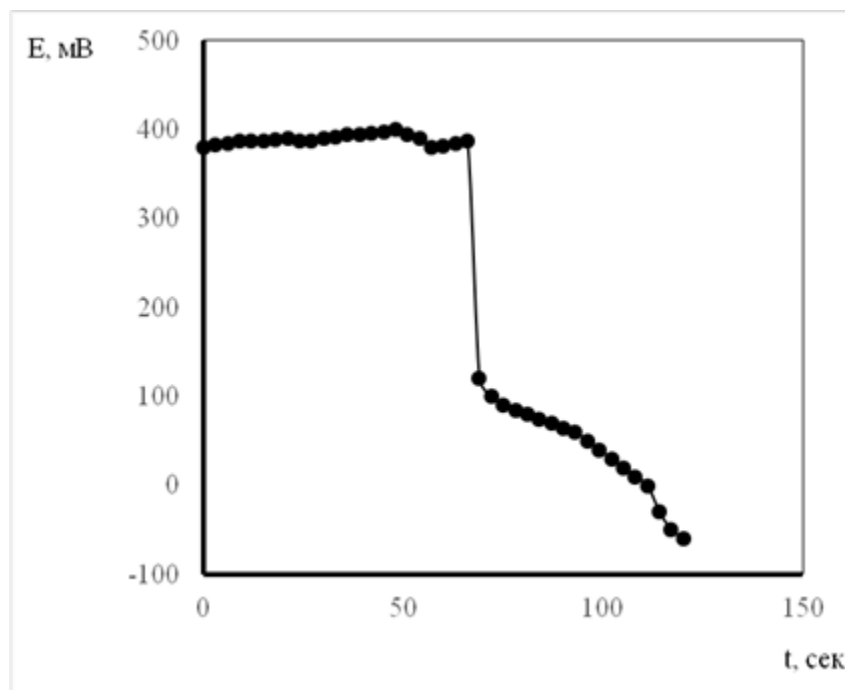


Рис. 2. Изменение потенциала электрода из стали AISI316L во времени при определении склонности к МКК по методу ПК-2.

Согласно экспериментальным данным после выдержки образца в испытательном растворе устанавливается потенциал, попадающий в интервал от $-0,2$ В до $+0,3$ В, что однозначно не может указывать на склонность стали AISI316L к межкристаллитному разрушению, однако, и не свидетельствует о ее стойкости к данному виду коррозии.

Метод ПДР заключается в потенциодинамической поляризации образца или участка поверхности изделия в заданном диапазоне потенциалов последовательно в анодном (пассивация) и катодном (реактивация) направлениях и сопоставлении анодного количества электричества (заряда), израсходованного в процессе реактивации и пассивации. О стойкости стали против МКК судят по соотношению зарядов реактивации и пассивации или по отношению соответствующих плотностей тока. Данное отношение для стали, стойкой против МКК, должно быть меньше 0,01, для стали со слабой склонностью к МКК — от 0,01 до 0,05, а для стали со значительной склонностью к МКК — свыше 0,05. Раствор для испытания — 2 моль/дм³ H₂SO₄ + $0,001$ моль/дм³ KCNS. Температура 25 °С.

Полученные потенциодинамические кривые представлены на рисунке 3. Эксперимент дублировался не менее 5 раз. Соотношение заряда реактивации (обратный ход) к заряду пассивации (прямой ход), определенный автоматическим интегратором составляет $0,6 - 0,8$, что однозначно указывает на нестойкость стали к межкристаллитной коррозии.

Заключение

Скорость коррозии стали аустенитного типа марки AISI316L в концентрированном солевом растворе, основным компонентом которого являются сульфаты аммония и натрия при 95 °С не превышает $0,001$ мм/год и с увеличением времени экспозиции образцов снижается, что может свидетельствовать о формировании на поверхности сплава пассивной пленки, предотвращающей от коррозионного разрушения.

Согласно экспериментальным данным, полученным несколькими альтернативными электрохимическими методами испытаний - капельного, метода измерения потенциала электрода и метода потенциодинамической реактивации по ГОСТ 9.914-91 невозможно сделать однозначный вывод о стойкости исследуемой стали к МКК.

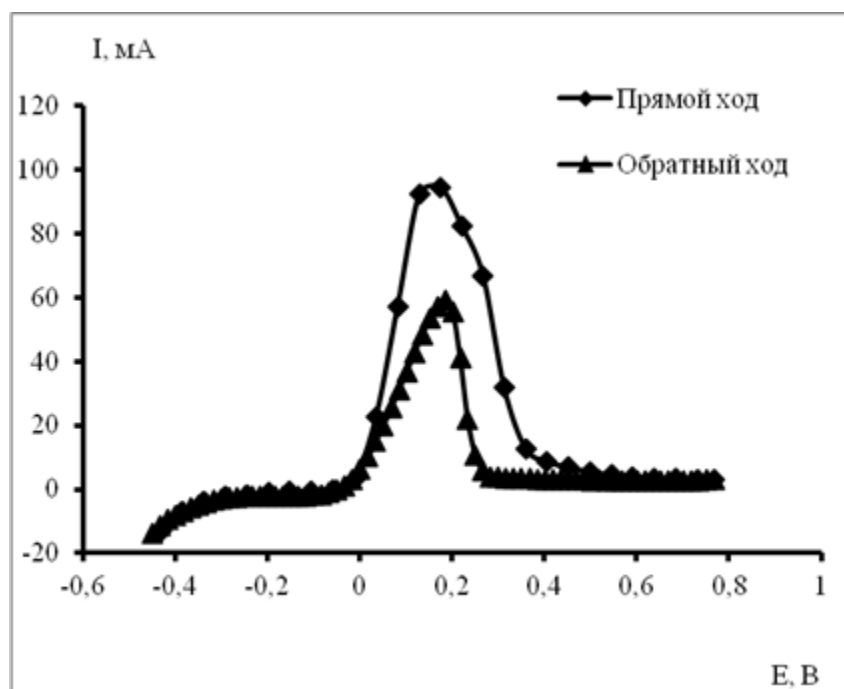


Рис. 3. Потенциодинамические кривые стали AISI316L при определении склонности к МКК по методу ПДР.

Список использованной литературы

1. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Дата актуализации: 01.01.2021.
2. Каспарова, О.В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей стали // О.В. Каспарова. Технология легких сплавов. 2011. № 3. С. 85-91.
3. ГОСТ 9.914-91 Единая система защиты от коррозии и старения. Стали коррозионностойкие аустенитные. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии. Дата актуализации: 01.01.2021.

List of used literature

1. GOST 9.908-85 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods for determining the indicators of corrosion and corrosion resistance. Update date: 01.01.2021.
2. Kasparova, O. V. Intercrystalline corrosion of stainless steels // O. V. Kasparova. Technology of light alloys. 2011. No. 3. pp. 85-91.
3. GOST 9.914-91 Unified system of protection against corrosion and aging. Austenitic corrosion-resistant steels. Electrochemical methods for determining resistance against intercrystalline corrosion. Update date: 01.01.2021.

УДК 620.193

ББК 34.66

**ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СОСТАВАМИ,
СОДЕРЖАЮЩИМИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННУЮ ДОБАВКУ CORTEC VpCI-369
PROTECTION OF STEEL AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION BY
COMPOSITIONS CONTAINING ANTI-CORROSION ADDITIVE CORTEC VpCI-369**

Л.Г. Князева¹, Л.Е. Цыганкова^{1,2}, А.В. Дорохов¹, Н.А. Курьято^{1,3}
L.G. Knyazeva¹, L.E. Tsygankova^{1,2}, A.V. Dorokhov¹, N.A. Kur'yato^{1,3}

¹ФГБНУ *Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»* (Россия, г. Тамбов)

²ФГБОУ ВО *«Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»* (Россия, г. Тамбов)

³ФГБОУ ВО *«Тамбовский государственный технический университет»* (Россия, г. Тамбов)
¹*FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture*
(Russia, Tambov)

²*Derzhavin Tambov State University* (Russia, Tambov)

³*Tambov State Technical University* (Russia, Tambov)

Аннотация. Исследована эффективность составов на масляной основе с добавками Cortec VpCI-369 (3 – 10 масс. %) для защиты стали Ст3 от атмосферной коррозии. Установлена их высокая защитная эффективность при испытаниях в термовлагокамере Г-4, особенно при использовании в качестве растворителя-основы моторного масла М10Г2(к) товарного и отработанного (до 100%) и натуральных условиях (86-92 %)

Abstract. The efficiency of oil-based compositions with Cortec VpCI-369 additives (3 - 10 wt.%) for protection of St3 steel against atmospheric corrosion has been investigated. Their high protective efficiency was established in tests in a thermal and moisture chamber G-4, especially when commercial and waste M10G2 (k) motor oil was used as a solvent-support (up to 100%) and natural conditions (86-92%)

Ключевые слова: атмосферная коррозия, противокоррозионные составы, сталь, Cortec VpCI-369.

Key words: atmospheric corrosion, anticorrosive compositions, steel, Cortec VpCI-369.

Введение

В настоящее время множество стальных конструкций эксплуатируется в естественной атмосфере, где они подвергаются атмосферной коррозии. Это приводит к большим экономическим потерям ежегодно. По мнению экспертов [1], экономические потери от коррозии во всём мире составляют около 4 триллионов долларов. Исследование, проведенное при поддержке NACE International, позволило установить, что в 2013 году в США убытки от коррозии составили 2,5 триллионов долларов США, что эквивалентно 3 – 4 % мирового валового внутреннего продукта (ВВП) [2]. Следствием этого является очевидность необходимости замедления коррозионных процессов.

Чтобы противостоять атмосферной коррозии, используют различные методы замедления ее процессов. Широко применяется использование контактных консервационных материалов, среди которых известны составы на масляной основе [3-7]. К другим методам относится использование летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) [8-18]. Недостатками контактных ингибиторов является затруднение их проникновения в труднодоступные места, куда, в свою очередь, ЛИК с легкостью попадают. ЛИК, испаряясь, достигают поверхности металла и, адсорбируясь, надежно его защищают, проникая при этом через слои продуктов коррозии, в щели и зазоры. Но их использование возможно только хотя бы при частичной герметизации защищаемого пространства. Следовательно, из-за особенностей конструкционного строения техники и оборудования применение только контактных ингибиторов или только ЛИК не всегда эффективно в полной мере. Одним из возможных решений является использование составов на масляной основе с противокоррозионной

добавкой, в которой скомбинированы летучий и контактный ингибиторы коррозии. Использование комбинированных материалов весьма актуально, так как предполагает взаимодополнение друг друга и повышение эффективности защиты техники и оборудования от коррозии.

Целью данной работы изучение защитной эффективности составов на масляной основе с добавлением противокоррозионной добавки Cortec VpCI-369, которая заявляется компанией Cortec Corporation, USA (на территории России и стран СНГ официальный представитель – компания ООО «КОРТЕК РУС»), как содержащая, наряду с масляным, летучий компонент, по отношению к углеродистой стали Ст3.

Методика эксперимента.

Для изучения были приготовлены составы, в которых в качестве растворителя-основы использовали индустриальное масло И-20А, моторное масло М10Г2к, товарное и отработанное (ММО), с добавлением Cortec VpCI-369 концентрацией 3-10 масс. %. Cortec VpCI-369 содержит 5% летучего ингибитора в масле. Для нанесения покрытия образцы опускали в ванну консервации на 10 сек., после чего оставляли на воздухе в подвешенном вертикальном положении на 1 сутки для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки [19].

Коррозионные испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ9.042-75), термовлагокамере Г-4 (ГОСТ 9.054-75) и натуральных условиях. Скорость коррозии рассчитывали по потере массы образцов в процессе эксперимента по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где Δm - потеря массы образца, г; S – площадь поверхности, м²; τ – длительность испытаний, часы.

Защитное действие определяли по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100 \%,$$

где K_0 , K_1 – скорости коррозии в отсутствие и при наличии пленки исследуемых составов.

Результаты и их обсуждение.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний в термовлагокамере Г-4 (960 часов), показанные в таблице 1, демонстрируют достаточно высокое защитное действие всех составов, которое составляет 98-100 % во всем исследуемом диапазоне концентраций. Также наблюдается высокая защитная эффективность составов с 5 – 10 масс. % Cortec VpCI-369 на основе ММО и товарного масла М10Г2к ($Z = 99-100 \%$).–Наиболее низкие величины Z (98-99%) характерны для композиций на основе масла И-20А.

Таблица 1. Экспериментальные результаты исследуемых покрытий в термовлагокамере Г-4 на стали Ст3 при экспозиции 960 часов.

Концентрация ингибитора, масс. %	Защитные свойства ингибированных масел					
	И-20А		М10Г2к		ММО	
	К, г/(м ² ч)	Z, %	К, г/(м ² ч)	Z, %	К, г/(м ² ч)	Z, %
Контроль	0,1225		0,1225		0,1225	
0	0,0230	97	0,1029	16	0,0159	87
3	0,0008	99	0,0037	98	0,0002	99
5	0,0005	99	0,0012	99	0,0001	99
7	0,0001	~100	0,0012	99	0,0001	99
10	0,0418	~100	0,0001	~100	0,0001	~100

По результатам гравиметрических коррозионных испытаний, защищенных покрытиями стальных образцов при продолжительности 456 час в 0,5 М растворе NaCl (таблица 2) защитная эффективность масляных композиций заметно ниже, чем в термовлагокамере.

Причина, очевидно, заключается в агрессивном действии Cl^- -ионов, отсутствующих при испытаниях в термовлагокамере.

Наиболее эффективны оказались составы на основе ММО и индустриального масла И20-А при концентрации добавки 5-10 % (таблица 2), о чем свидетельствует и внешний вид образцов после испытаний (рисунок 1).

Таблица 2. Результаты гравиметрических коррозионных испытаний в 0,5 растворе NaCl при экспозиции 456 часов

Концентрация ингибитора, масс. %	Защитные свойства ингибированных масел					
	И-20А		М10Г2к		ММО	
	К, г/(м ² ч)	Z, %	К, г/(м ² ч)	Z, %	К, г/(м ² ч)	Z, %
Контроль	0,1229		0,1229		0,1229	
0	0,0980	20	0,0730	40	0,0590	52
3	0,0872	29	0,0651	47	0,0553	55
5	0,0406	67	0,0615	50	0,0406	67
7	0,0406	67	0,0602	51	0,0381	69
10	0,0406	67	0,0590	52	0,0381	69



Рис. 1. Внешний вид образцов стали Ст3, покрытых масляными составами на основе И-20А (а), М-10Г2(к) (б), ММО (в) с 5 масс.% Cortec VpCl-369 после испытаний в 0,5 М растворе NaCl (456 час)

Высокая защитная эффективность исследуемых составов по отношению к стали, подтверждается результатами двухмесячных натурно-стендовых испытаний (рисунок 2, таблица 3).

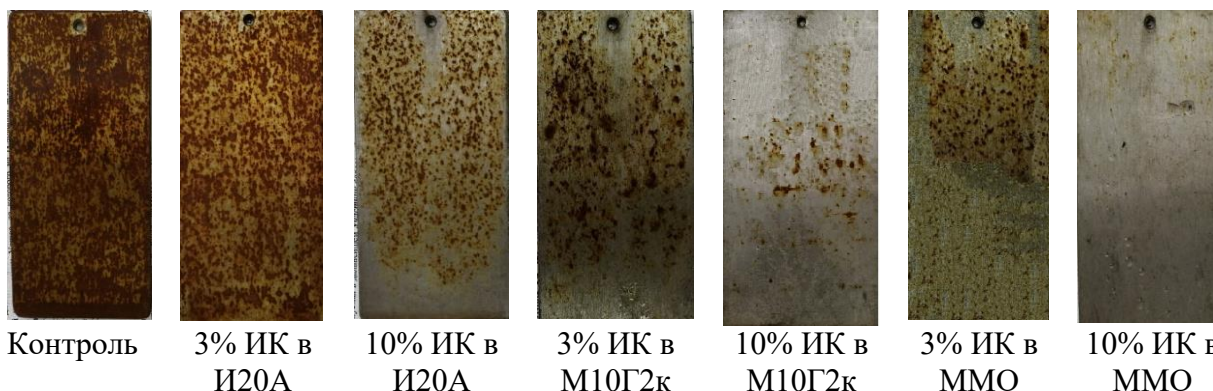


Рис. 2. Внешний вид образцов стали Ст3 после 2-месячных натурно-стендовых испытаний

Таблица 3. Результаты двухмесячных натурно-стендовых испытаний стальных образцов, покрытых исследуемыми составами.

Концентрация ИК, масс. %	И-20А		М10Г ₂ к		ММО	
	К, г/(м ² ч)	Z, %	К, г/(м ² ч)	Z, %	К, г/(м ² ч)	Z, %
0	0,00325	35	0,00265	47	0,00250	50
3	0,00070	86	0,00030	94	0,00018	93
5	0,00039	88	0,00030	94	0,00030	94
10	0,00040	92	0,00025	95	0,0002	96
Контроль	0,0050					

Заключение

По результатам натурно-стендовых испытаний и ускоренных испытаний в термовлагокамере, составы на масляной основе с Cortec VpCI-369 (5-10 мас. %) проявляют высокую защитную эффективность по отношению к углеродистой стали. В хлоридсодержащем нейтральном растворе по отношению к углеродистой стали наиболее эффективны составы на основе индустриального масла И-20А и ММО с Cortec VpCI-369(5-10 мас. %).

Список использованной литературы

1. Li X., Zhang D., Liu Z., Li Z., Du C., Dong C. Materials science: Share corrosion data // Nature. 2015. Vol. 527. Issue - 7579. Pp. 441-442.
2. Koch G. et al. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study //NACE International. 2016.C. 216.
3. Vигдорovich V. I., Tsygankova L. E., Shel', N. V., Knyazeva L.G., Uryadnikov A. A, Kuznetsova E.G. Kinetics and mechanism of electrode reactions in corrosion of some metals covered with oil films in acid and neutral chloride environments// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.2016. V.52.N.7. Pp. 1157-1165.
4. Vигдорovich V. I., Tsygankova L. E., Tanygina E. D., Tanygin A. Yu., Shel N.V Preservative materials based on vegetable oils for steel protection against atmospheric corrosion. I. Colza oil// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2016. V. 5. N.1. Pp. 59-65.
5. Vигдорovich V. I., Shel N. V., Tsygankova L. E. Oil-based preservative materials for protection of copper against corrosion in atmospheres containing SO₂// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. V. 4.N.3. Pp.210-220.
6. Прохоренков В.Д., Вигдорovich В.И., Князева Л.Г. Доступные противокоррозионные материалы для защиты сельскохозяйственной техники от атмосферной коррозии//Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 3 (29). С. 51-54.
7. Вигдорovich В.И., Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Епифанцев С.С. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами их очистки. Сообщение 4. Защитная эффективность ингибированных ПООМ отработанных масел в условиях влагонасыщения// Практика противокоррозионной защиты. 2006. № 2 (40). С. 41-47.
8. Вигдорovich В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Кузнецова Е.Г., Андреев Н.Н., Урядников А.А., Дорохов А.В. Использование летучего ингибитора ифхан-118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии.//Российская сельскохозяйственная наука. 2016. № 1. С. 65-68.
9. Vигдорovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznetsova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A., Dorokhov A.V. Application of IFHAN-118 Volatile Inhibitor to Protect Agricultural Equipment against Atmospheric Corrosion//Russian Agricultural Sciences. 2016. Т. 42. № 2. С. 196-199.
10. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г. Оценка текущей, равновесной и защитной концентраций летучих ингибиторов в фазовой поверхностной пленке влаги//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 31-34.

11. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А. Использование летучих ингибиторов типа "ИФХАН" для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помещений//Российская сельскохозяйственная наука. 2017. № 1. С. 55-58.
12. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Prokhorenkov V.D., Dorokhov A.V., Kuznetsova E.G., Uryadnikov A.A., Goncharova O.A. Suppression of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors//Russian Agricultural Sciences. 2017. T. 43. № 4. С. 342-346.
13. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Dorokhova A.N., Dorokhov A.V., Knyazeva L.G., Uryadnikov A.A. Protective Ability of Volatile Inhibitors of IFKHAN Series in Atmospheric Corrosion of Brass and Copper at High Concentrations of CO₂, NH₃ and H₂S in Air//International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2018. T. 7. № 3. С. 331-339.
14. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Dorokhova A.N., Vigdorowitsch M.V. Suppression of Local Corrosion of Steel, Brass and Copper with IFKHAN-114 Volatile Inhibitor//International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2019. T. 8. № 1. С. 42-49
15. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Ostrikov V.V., Shel' N.V., Tsygankova L.E. Permeability of Oil Films with Molecules of Water, Sulfur(IV) Oxide, and Oxygen //Polymer Science. Series D. 2019. T. 12. № 1. С. 105-109.
16. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Dorokhova A.N., Uryadnikova A.A. The Influence of the Volatile IFKHAN-114 Inhibitor on the Efficiency of a Number of Contact Galvanic Metal Pairs and Rate of Corrosion of Their Constituents in the Atmosphere of Livestock Premises//Russian Agricultural Sciences. 2019. T. 45. № 1. С. 99.
17. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г., Шель Н.В., Урядников А.А., Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Алехина О.В. Оценка защитной эффективности летучего ингибитора атмосферной коррозии металлов в присутствии агрессивных микропримесей воздуха методом импедансной спектроскопии//Практика противокоррозионной защиты. 2020. Т. 25. № 1. С. 21-30.
18. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Uryadnikov A.A. Assessment of the Protective Effectiveness of a Volatile Inhibitor in Atmospheric Corrosion of Steel under Conditions of Increased Concentrations of Carbon Dioxide, Ammonia and Hydrogen Sulfide by Electrochemical Methods//International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2020. T. 9. № 1. С. 34-43.
19. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Kur'yato N.A. Protective efficiency of oil compositions with Cortec VpCI-368D// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. N. 2. Pp. 551-561.

УДК 620.197.3
ББК 34.662

ИНГИБИРУЮЩЕЕ КОРРОЗИЮ ДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ CORROSION INHIBITING EFFECT OF NATURAL PRODUCTS

Н.А. Курьято, А.В. Дорохов, Л.Г. Князева
N.A. Kur'yato, A.V. Dorokhov, L.G. Knyazeva

ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, Тамбов)
FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture (Russia, Tambov)

Аннотация. Приведены данные по защитной эффективности отваров натуральных веществ: коры дуба, лаврового листа, черного молотого перца, табака, банановой кожуры, сахара, соли, черного и зеленого чая, кофе. Наилучшие результаты получены для кофе.

Abstract. The data on the protective effectiveness of decoctions of natural substances: oak bark, bay leaves, black pepper, tobacco, banana peel, sugar, salt, black and green tea, coffee are presented. Best results are obtained with coffee.

Ключевые слова: коррозия, углеродистая сталь, защитная эффективность, натуральные вещества
Key words: corrosion, carbon steel, protective effectiveness, natural substances

Введение

Проблему защиты от коррозии металлических изделий человечество пытается решать с древнейших времен. Для этой цели в разное время использовались различные природные вещества в качестве ингибиторов коррозии (ИК). Древние оружейные мастера для снятия окалины с металла в растворы кислот добавляли примеси пивных дрожжей и крахмала. Известны «травильные супы» уральских оружейников — растворы серной кислоты с отрубями [1].

С началом развития химии из природных веществ были получены первые ингибиторы коррозии. Однако в дальнейшем при производстве ИК начали использовать вещества, представленные самыми различными классами органических и неорганических соединений, подавляющее большинство которых является синтетическими, не встречающимися в природе [2]. Их использование в больших масштабах подогревал рыночный спрос, большая часть которого приходится на добычу нефти и газа и нефтеперерабатывающую промышленность (более 1/3), коммунальные услуги, химическую промышленность, металлургию, сельскохозяйственное производство и т.д. Очевидно негативное влияние синтетических ИК на биосферу, поэтому постоянно ведутся поиски новых ингибиторов коррозии, которые бы выгодно отличались от уже имеющихся не только эффективностью ингибирования, но и экологической безопасностью. Именно такие ингибиторы желательно использовать, например, для противокоррозионной защиты в сельскохозяйственном производстве [2-4].

В последние годы стали привлекательными методы «зеленой» химии [3,4], которая позволяет синтезировать новые вещества, не нанося вреда окружающей среде ни на одной стадии производства. Использование методов «зеленой» химии приводит к снижению затрат на производство потому, что исключается стадия уничтожения и переработки вредных побочных продуктов и других отходов. Сокращение числа стадий ведет к экономии энергии, и это тоже положительно сказывается на экологической и экономической оценке производства. «Зеленые» ингибиторы коррозии являются веществами биологического происхождения и не содержат тяжелые металлы и другие токсичные соединения.

Первые свидетельства использования натуральных продуктов в качестве ингибиторов коррозии относятся к 1930-м годам, когда экстракты *Chelidonium majus* (Celadine) и другие

растения были впервые использованы для ванн травления H_2SO_4 . Использование растений для таких целей оказалось возможным потому, что в них содержатся такие вещества как алкалоиды, полисахариды, белки, аминокислоты, слизистые, дубильные вещества, которые в разной степени обладают способностью адсорбироваться на металлической поверхности и закрепляться на ней, препятствуя прямому контакту металла с агрессивной средой.

В настоящее время вырос интерес к исследованиям натуральных продуктов, таких как растительные масла, животные жиры, экстракты растений, эфирные масла и очищенные соединения для получения экологически чистых ИК [5-16].

Сотрудниками лаборатории организации хранения и защиты техники от коррозии ФГБНУ ВНИИТиН был проведен ряд исследований по получению консервационных композиций на основе растительного сырья, в качестве которого интерес представляли, прежде всего, наиболее доступные подсолнечное и рапсовое масла, причем было выявлено, что для этих целей могут быть использованы некондиционные масла, остаточные продукты их переработки, неосветленные осадки и т.п. [7-10]. Наиболее высокими защитными свойствами обладают отстои растительных масел [10].

В качестве ингибиторов коррозии предлагается использовать экстракты таких растений, как: *Phyllanthus amarus* [11], *Pachylobus edulis* [12], *Raphia hookeri* [13], *Ipomoea invcrata* [14] и *Spondias mombin* L. [15].

В работе [6] противокоррозионный материал предлагают приготовить из таких натуральных продуктов как топленый жир, камфорное масла и графитовый порошок.

В работе [16] гравиметрическим и электрохимическим методами было исследовано ингибирующее действие натурального меда по отношению к алюминиевым сплавам в тропической морской воде. Методом потенциодинамической поляризации показано, что мед является ингибитором смешанного типа с преимущественно контролем анодной реакции. Присутствие меда значительно снижает значения плотности тока коррозии. По данным спектроскопии электрохимического импеданса установлено уменьшение емкости двойного слоя и увеличение поляризационного сопротивления. Показано, что эффективность ингибирования увеличивается с увеличением концентрации меда в растворе.

В качестве ингибиторов коррозии в разное время для разных сред предлагались низкосортные виды муки, лук, картофель, горчица, желатин, корни различных растений, их листья, семена и цветки (душица, экстракт перца, фенхель, мангостин (вечнозеленое тропическое дерево), эвкалипт, розмарин, опунция и т.д.).

В данной работе исследовали защитные свойства отваров некоторых распространенных натуральных продуктов.

Методика эксперимента

Для исследований использовали водопроводную, кипяченую и дистиллированную воду. Отвары готовили на водопроводной воде. Заливали кору дуба, лавровый лист, черный молотый перец, табак, банановую кожуру, сахар, соль, черный и зеленый чай, кофе, взятые в количестве 3 масс.%, кипятком, затем настаивали до полного остывания. Время экспозиции образцов составляло 14 суток. В качестве металлического материала были использованы образцы стали Ст3 (следующего химического состава, масс. %: С – 0,28; Mn – 0,70; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; остальное – Fe) в виде прямоугольных пластин размером 60×30×3 мм, которые зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров без привлечения паст до 6 класса чистоты. Перед испытаниями образцы обезжиривали ацетоном или спиртом, сушили и взвешивали на аналитических весах с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ г. Объем раствора составлял не менее 15 см³ на 1 см² площади образца. Атмосфера – воздух. Скорость коррозии (K) оценивали по потерям массы образцов по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где S – площадь электрода, см^2 ; τ – время испытаний, ч.

Эффективность ингибитора оценивают посредством оценки защитного действия (Z) по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где K_0 и $K_{\text{инг}}$ – скорость коррозии в кипяченой водопроводной воде и в отваре натуральных веществ, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что скорости коррозии стали Ст3 в воде могут отличаться в зависимости от ее качества. Наибольшие скорости коррозии наблюдали для водопроводной воды (таблица 1), в дистиллированной и кипяченой воде при комнатной температуре скорости коррозии на 4-5 % меньше.

Таблица 1 – Скорость коррозии стали Ст3 при гравиметрических исследованиях в воде

Скорость коррозии, $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	Вода		
	водопроводная	кипяченая	дистиллированная
	0,0273	0,0260	0,0258

В объектах наших исследований фигурирует кипяченая водопроводная вода. В таблице 2 приведены результаты исследования полученных отваров.

Таблица 2 - Защитное действие отваров растительного сырья на стали Ст3. Время выдержки образцов 14 суток. $K_0 = 0.0260 \text{ г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$

Природное вещество в отваре	K , $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	Z , %
Черный чай «Lipton Yellow label»	0,0255	2
Зеленый чай «Lipton Classic»	0,0250	4
Кофе черный молотый	0,0127	51
Кора дуба	0,0190	27
Лавровый лист	0,0143	45
Черный молотый перец	0,0146	44
Табак	0,0170	35
Сахар	0,0230	10
Соль	0,1090	Стимулирование
Кожура банана	0,0680	Стимулирование
Мед	0,0350	Стимулирование

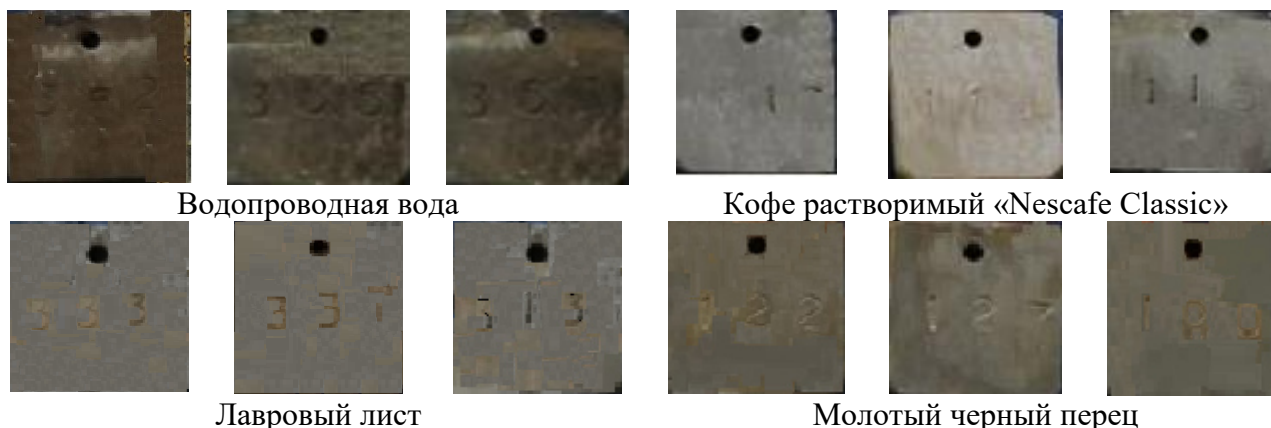


Рис.1. Внешний вид образцов стали Ст3 после обработки в отварах природных веществ

Ожидаемо стимулирует коррозию раствор соли. Не обладает защитным действием отвар кожуры банана и выбранный нами образец меда по отношению к углеродистой стали Ст3 в наших условиях. Наибольшее защитное действие наблюдали для кофе ($Z = 51\%$). Защитная

эффективность отваров лаврового листа и черного молотого перца на 5-6 % ниже. Внешний вид этих образцов стали Ст3 после эксперимента показан на рис. 1. Защитная эффективность табака составила 35 %, коры дуба – 27 %, сахара – 10 %, чая 2-4 %.

Заключение

Следует отметить, что проведенные нами исследования следует отнести к пробным, их необходимо продолжить, рассмотрев различные виды исходных натуральных продуктов, их различные концентрации, изучив условия проведения экспериментов (температура, выдержка и др.).

По данным проведенных исследований для эффективной защиты углеродистой стали от атмосферной коррозии на непродолжительный срок можно рекомендовать использовать распространенные натуральные продукты, такие как кофе, лавровый лист, черный молотый перец.

Список использованной литературы

1. <http://project.1september.ru/work.php?id=586253>
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов М.: КАРТЭК.- 2011.-242 с.
3. Лунин В.В., Тундо П., Локтева Е.С., Зеленая химия в России. М.: Московского Университета. – 2004. - 230 с.
4. M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J. -M. Desjobert, J. Costa e B. Hammou- ti. Essential oil of salvia aucheri mesatlantica as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄//Arabian Journal of Chemistry.2012, V. 5, №. 4, Pp. 467-474.
5. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media// A review, Materials Letters. 2008.V. 62. № 1. Pp. 113-116
5. <https://sdelairukami.ru/naturalnoe-sredstvo-dlya-zashhity-ot-korrozii-metalla/>. Дата обращения 25.07.2021.
6. Князева, Л.Г. Растительные масла для противокоррозионной защиты / Л.Г. Князева, В.Д. Прохоренков // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 2 (52). С. 22 - 27.
7. Прохоренков, В.Д. Растительные масла против коррозии / В.Д. Прохоренков, А.И. Петрашев, Л.Г. Князева //Сельский механизатор. 2009. № 7. С. 35.
8. Князева, Л.Г. Использование растительных масел для защиты техники от атмосферной коррозии / Л.Г. Князева, В.И. Вигдорович, Петрашев А.И., Кузнецова Е.Г. // В сборнике: «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием. под редакцией Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. 2014. С. 318 - 320.
9. Князева, Л.Г. Растительное сырье для защиты сельскохозяйственной техники / Л.Г. Князева, В.Д. Прохоренков, Е.Г. Кузнецова // В сборнике: «Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции – новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства» Сборник научных докладов XVI Международной научно-практической конференции. 2011. С. 366 - 369.
10. Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е. Использование отходов производства растительных масел для консервации сельскохозяйственной техники//В сборнике: Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции – новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства. Сборник научных докладов XVII Международной научно-практической конференции. 2013. С. 242-245.
11. Obi-Egbedi NO, Obot IB, Obot IB, Umoren SA. Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory.// Arabian Journal of Chemistry 2012. №5(3). Pp/ 361-373.
- 12.Obot IB,Obi-Egbedi NO. An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of Chlomolaena odorata L. in acidic solution.// Journal of Applied Electrochemistry. 2010. № 40(11).
13. Obot IB, Ebenso EE, Gasem ZM. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of Chlomolaena Odorata L. for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. Journal of Electrochemical Science 2012. № 7(3). Pp.1997-2008.

14. Umoren SA, Eduok UM, Israel AU, Obot IB, Solomon MM. Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions.// *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2012.№ 5(3).Pp. 303-313.

15. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review// *Materials Letters*. 2008. V. 62, № 1, Pp. 113-116.

16. Wan Sani Wan Nik et al. Potential of honey as corrosion inhibitor for aluminium alloy in seawater//*World Applied Sciences Journal*. 2011. №14(2). Pp.215-220.

List of used literature

1. <http://project.1september.ru/work.php?id=586253>

2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye. Inhibition of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of metals. Universalism of inhibitors M.: KARTEK. - 2011.-242 p.

3. Lunin V.V., Tundo P., Lokteva E.S., Green chemistry in Russia. M.: Moscow University. - 2004. --- 230 p.

4. M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J. -M. Desjobert, J. Costa e B. Hammouti. Essential oil of *salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄ // *Arabian Journal of Chemistry*. 2012, V. 5, no. 4, Pp. 467-474.

5. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media // A review, "Materials Letters. 2008.V. 62. No. 1. Pp. 113-116

5. <https://sdelairukami.ru/naturalnoe-sredstvo-dlya-zashhity-ot-korrozii-metalla/>. Date of treatment 07/25/2021.

6. Knyazeva, L.G. Vegetable oils for anticorrosive protection / L.G. Knyazeva, V.D. Prokhorenkov // *Practice of anti-corrosion protection*. 2009. No. 2 (52). S. 22 - 27.

7. Prokhorenkov, V.D. Vegetable oils against corrosion / V.D. Prokhorenkov, A.I. Petrashev, L.G. Knyazeva // *Rural mechanic*. 2009. No. 7. P. 35.

8. Knyazeva, L.G. The use of vegetable oils to protect equipment from atmospheric corrosion / L.G. Knyazeva, V.I. Vigdorovich, Petrashev A.I., Kuznetsova E.G. // In the collection: "New achievements in the chemistry and chemical technology of plant raw materials. Materials of the VI All-Russian conference with international participation. edited by N.G. Bazarnova, V.I. Markin. 2014.S. 318 - 320.

9. Knyazeva, L.G. Vegetable raw materials for the protection of agricultural machinery / L.G. Knyazeva, V.D. Prokhorenkov, E.G. Kuznetsova // In the collection: "Increasing the efficiency of resource use in the production of agricultural products - new technologies and new generation equipment for crop and livestock production" Collection of scientific reports of the XVI International Scientific and Practical Conference. 2011.S. 366 - 369.

10. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E. The use of vegetable oil production waste for the conservation of agricultural machinery // In the collection: Increasing the efficiency of resource use in the production of agricultural products - new technologies and new generation equipment for crop and livestock production. Collection of scientific reports of the XVII International Scientific and Practical Conference. 2013.S. 242-245.

11. Obi-Egbedi NO, Obot IB, Umoren SA. Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminum in sulfuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory // *Arabian Journal of Chemistry* 2012. No. 5 (3). Pp / 361-373.

12. Obot IB, Obi-Egbedi NO. An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminum from extracts of *Chlomolaena odorata* L. in acidic solution.// *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010. No. 40 (11).

13. Obot IB, Ebenso EE, Gasem ZM. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of *Chlomolaena Odorata* L. for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. *Journal of Electrochemical Science* 2012. No. 7 (3). Pp. 1997-2008.

14. Umoren SA, Eduok UM, Israel AU, Obot IB, Solomon MM. Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2012. No. 5 (3) Pr. 303-313.

15. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review // *Materials Letters*. 2008. V. 62, No. 1, Pp. 113-116.

16. Wan Sani Wan Nik et al. Potential of honey as corrosion inhibitor for aluminum alloy in seawater // *World Applied Sciences Journal*. 2011. No. 14 (2). Pp. 215-220.

УДК 621.892.31

ББК 35.772

ЗАЩИТА ПОЧВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ТЕХНИКИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

PROTECTION OF TECHNOLOGY FOR SOIL CULTIVATION AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION

Клепиков В.В.¹, Петрашев А.И.¹, Губашева А.М.²
Klepikov V.V.¹, Petrashev A.I.¹, Gubasheva A.M.²

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)

²НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана» (Казахстан, г. Уральск)

¹FGBNU "All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture" (Tambov, Russia,

²Non profit Joint-Stock Company "Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University" (Uralsk, Kazakhstan)

Аннотация. Показаны значения скорости коррозии сталей Ст3 и 65Г в условиях воздействия влажной почвы, в 3% растворе поваренной соли и в насыщенных растворах минеральных удобрений. Приведены данные о потенциалах коррозии и результатах испытаний на атмосферостойкость консервационных составов на основе ММО с присадками Эмульгин или КО-СЖК. Годовая защитная способность составов с 20% КО-СЖК и составов с 12-15% Эмульгина достигает 97-99%.

Abstract. The values of the corrosion rate of steels St3 and 65G are shown under conditions of exposure to moist soil, in a 3% solution of sodium chloride and in saturated solutions of mineral fertilizers. Data on corrosion potentials and results of weather resistance tests of conservation compositions based on MMO with additives Emulgin or KO-SZhK are presented. The annual protective capacity of compositions with 20% KO-FFA and compositions with 12-15% Emulgin reaches 97-99%.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, консервационный состав, потери металла, защитная способность, сельскохозяйственная техника.

Key words: corrosion resistance, preservation composition, metal loss, protective ability, agricultural machinery

Введение. Характерной особенностью почвообрабатывающей техники является сезонность использования. После завершения работ, связанных с уборкой урожая и вспашкой зяби, ее ставят на хранение, чаще всего на открытые площадки с твердым покрытием. Этот процесс может растянуться на 2-3 месяца, в течение которого техника подвергается активному воздействию атмосферной коррозии. Остатки почвы, жнивья, удобрений адсорбируют влагу и образуют очаги коррозии в местах их контакта с металлом. Коррозионные поражения, в первую очередь, появляются на тех поверхностях деталей, у которых отсутствует или разрушен слой защитного покрытия из-за механического повреждения. Наиболее опасна коррозия для деталей, работающих при циклических или ударных нагрузках (пружинные лапы культиваторов, стойки, рамы, валы и т.д.) [1]. Коррозионные поражения деталей машин, полученные в период хранения, усугубляют их изнашивание при пусках в работу после хранения. При некачественной защите долговечность некоторых деталей снижается в 1,5-3 раза, и их приходится выбраковывать при ремонте [2]. Из-за коррозии возрастают силы трения почвы о рабочие органы почвообрабатывающего орудия, что приводит к увеличению тягового усилия со стороны агрегирующего трактора, повышению расхода топлива и росту силовых нагрузок на конструкцию. В результате происходит деформация и частичное разрушение конструктивных элементов почвообрабатывающих орудий. При подготовке техники к длительному хранению на практике до сих пор широко используют отработанные моторные

масла (ММО) и бензино-битумные составы. В данной работе рассматриваются альтернативные варианты.

Методика эксперимента. Исследования проводили на углеродистых сталях марок 65Г (рессорно-пружинная) и Ст3. Использовали консервационные составы на основе ММО с добавлением маслорастворимой присадки Эмульгин [3] и присадки КО-СЖК [4] в концентрациях 1%, 5%, 10%, 15% и 20% по массе.

Ингибирующие свойства составов оценивали методом потенциостатических измерений в водных вытяжках, которые готовили в стеклянном сосуде, снабженном мешалкой и обогреваемой рубашкой. В сосуд заливали 100 мл 3 % раствора хлорида натрия и 100 мл консервационного состава, нагревали их до 60 °С и интенсивно перемешивали в течение 20 мин, отстаивали в течение суток, отделяли и фильтровали водный слой. Электрохимические исследования проводили на цифровом потенциостате IPC-Pro MF, рабочий электрод из стали 65Г в эпоксидной смоле, вспомогательным из платины, хлорсеребряный электрод сравнения.

Исследовали коррозионную стойкость углеродистых сталей в двух сериях опытов. В 1-ой серии - использовали 2 поддона с почвой, в которую на 0,5 высоты погружали шлифованные пластины из сталей 65Г и Ст3, затем почву увлажняли дистиллированной водой. Один поддон размещали на открытой площадке, другой - под навесом, длительность испытаний составила 130 суток. Во 2-ой серии опытов пластины помещали в стакан с 3 % водным раствором поваренной соли (0,5 М раствор NaCl в лаборатории), длительность - 30 суток.

Исследовали коррозионную активность суперфосфата, азофоски, аммиачной селитры, сульфата аммония и карбамида на пластинах из стали 65Г. Использовали водные насыщенные растворы и удобрения в сухом виде. Длительность эксперимента – 30 суток.

На атмосферные испытания были поставлены партии шлифованных пластин из стали 65Г размером 120 x 60 x 3 мм. Консервационные составы перед нанесением подогревали до 30-40 °С для разжижения, наносили с помощью пневматического распылителя СО-71. Толщину покрытий определяли гравиметрически. Пластины размещали под углом 45° на коррозионном стенде [5]. Испытания всех покрытий проводили одновременно с апреля по март.

Уровень защитной способности состава рассчитывали по формуле:

$$ЗС = 100\% \cdot (\Delta m_k - \Delta m_n) / \Delta m_k,$$

где Δm_k – потери металла за период испытаний на контрольных пластинах (без покрытия), г/м²; Δm_n – потери металла за период испытаний на пластинах с покрытием, г/м².

Результаты и обсуждение. Проведенные исследования подтвердили непригодность использования ММО для противокоррозионной защиты сельскохозяйственной техники. На рисунке 1 приведены фотографии импортного плуга осенью, после обработки его отвалов и лемехов ММО и через 6 месяцев весной после хранения. На рисунке 2 для сравнения показаны результаты хранения плуга без консервации. Как видим, после окончания хранения рабочие поверхности отвалов и лемехов были покрыты примерно одинаковым слоем ржавчины, независимо от того, наносилось на них ММО или нет.

Рисунок 3 иллюстрируют коррозионную стойкость конструкционных сталей 65Г и Ст3 в почве на открытой площадке и под навесом. На открытой площадке скорость коррозии составила: на стали Ст3 – 0,7 г/(м²·сут), на стали 65Г – 0,8 г/(м²·сут). Под навесом коррозионная стойкость обеих сталей одинакова – 0,55 г/(м²·сут). Исследования показали, что скорость коррозии сталей в почве на открытой площадке на 27-45% выше, чем в почве под навесом. В 3 %-ном растворе NaCl коррозия протекала в 3-4 раза интенсивнее, чем в почве.

Следовательно, для снижения степени коррозионных поражений рабочих органов почвообрабатывающей техники необходима их очистка от почвенных остатков непосредственно после окончания работы.

В связи с тем, что рабочие органы некоторых почвообрабатывающих машин, например культиваторов-растениепитателей, подвергаются агрессивному воздействию не только почвы, но и минеральных удобрений, проведены лабораторные исследования их коррозионной активности на стали 65Г (рис. 4).



осень



весна

Рис. 1. Результаты консервации плуга отработанным моторным маслом

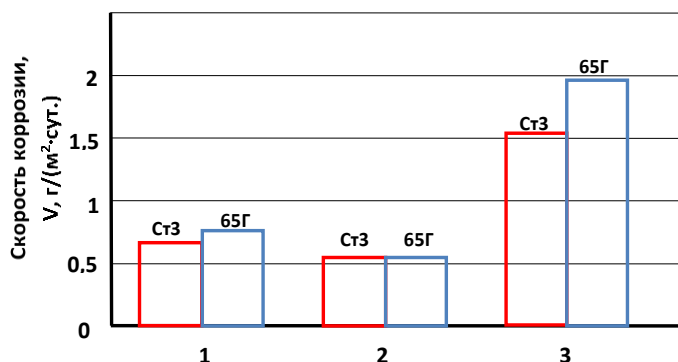


осень



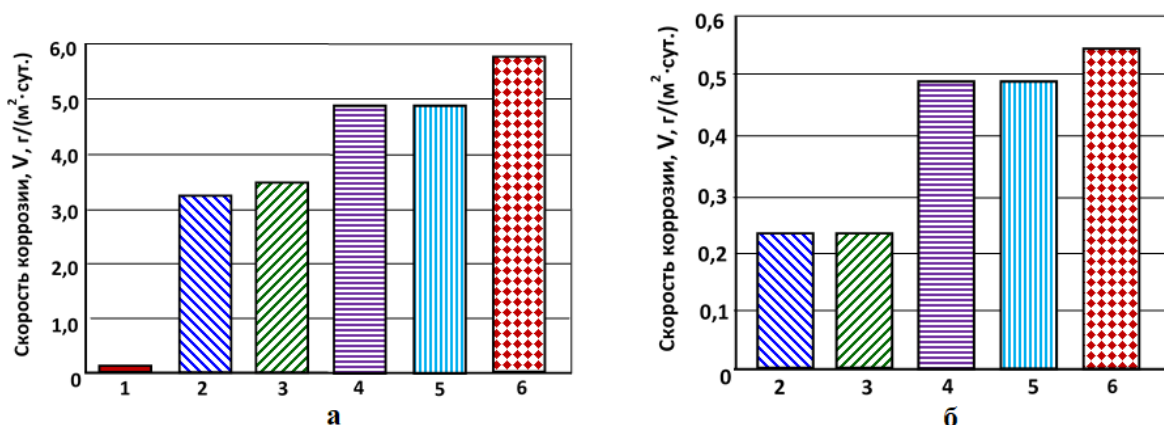
весна

Рис. 2. Результаты хранения плуга без консервации



Условия экспериментов: 1 – на открытой площадке; 2 – под навесом; 3 – в лаборатории

Рис. 3. Скорость коррозии сталей Ст3 и 65Г в почве (1, 2) и в 3 % растворе NaCl (3)



Коррозионная среда: 1 – вода; 2 – карбамид; 3 – суперфосфат; 4 –азофоска; 5 – сульфат аммония; 6 –аммиачная селитра

Рис.4. Коррозия стали 65Г в растворах (а) и сухих (б) минеральных удобрениях

Наибольшую коррозионную активность проявили растворы аммиачной селитры – скорость коррозии 5,8 г/(м²·сут), азофоски – 4,8 г/(м²·сут) и сульфата аммония – 4,8 г/(м²·сут).

В сухих минеральных удобрениях скорость коррозии стали 65Г была практически в 10 раз ниже, чем в насыщенных растворах этих же удобрений.

Электрохимические измерения потенциала коррозии (E) на стали 65Г в водных хлоридных вытяжках показали, что введение в ММО присадки Эмульгин в количестве 5-10% по массе способствует более эффективному торможению электрохимической коррозии стали 65Г, чем введение 10-15% присадки КО-СЖК (рисунок 5).

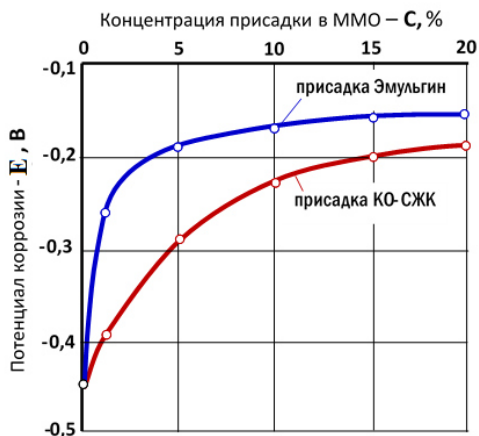


Рис. 5. Изменение потенциала коррозии ϕ стали 65Г от концентрации С присадок Эмульгин и КО-СЖК в ММО (в водных хлоридных вытяжках)

Полученные данные позволяют говорить о выраженной способности исследуемых присадок, введенных в ММО, тормозить развитие коррозионных процессов на влажной стальной поверхности.

В таблице 1 представлены результаты атмосферных испытаний покрытий на стали 65Г

Таблица 1. Результаты испытаний атмосферостойкости покрытий

№ п/п	Состав покрытия	Толщина покрытия, мкм	Коррозионные потери стали 65Г, г/м ²			
			3 мес.	6 мес.	9 мес.	12 мес.
1	Контроль (без покрытия)	-	80	105	120	129
2	ММО	10	15,5	46,7	88,3	96,4
3	ММО + 5% Эмульгина	20	2,0	5,4	12,2	26,0
4	ММО + 10% Эмульгина	55	0	0	1,6	13,2
5	ММО + 12% Эмульгина	75	0	0	0	3,6
6	ММО + 15% Эмульгина	90	0	0	0	0,8
7	ММО + 5% КО-СЖК	14	8,8	32,4	61,1	76,1
8	ММО + 10% КО-СЖК	42	6,8	25,8	45,6	59,1
9	ММО + 15% КО-СЖК	68	4,0	9,7	16,2	25,8
10	ММО + 20% КО-СЖК	100	0	0	0	3,4

Как видим, в течение первых трех месяцев от начала испытаний незащищенный металл корродировал в 5 раз интенсивнее, чем под пленкой ММО. Через полгода скорость коррозии пластин, покрытых ММО, значительно выросла. Введение в отработанное масло противокоррозионных присадок Эмульгин и КО-СЖК позволило значительно сократить коррозионное разрушение вплоть до полной защиты.

Следует отметить, что Эмульгин является более эффективной присадкой. По истечении 12 мес. защитная способность составов с 12% и 15% Эмульгина осталась на уровне 97-99%. Уровень защитной способности состава, содержащего присадку КО-СЖК в концентрации 10-15%, после 12 месяцев испытаний был низок – 54-80%. С увеличением содержания присадки до 20% толщина покрытия повысилась в 2,5 раза, а его защитная способность возросла до 97%.

По результатам атмосферных испытаний консервационных составов с присадками КО-СЖК и Эмульгин установлено, что защита металла обеспечивалась не только за счет действия

ингибиторов коррозии, но и благодаря загущающим свойствам присадок. Загущающие свойства присадок способствовали формированию покрытий достаточной толщины (до 90-100 мкм), в меньшей степени подверженных смыву, деструкции и влаго-кислородопроницаемости [6].

Таким образом, для защиты рабочих органов почвообрабатывающей техники от коррозии на срок 9-12 мес. предпочтительно использование загущенных консервационных составов на основе ММО, содержащих присадку Эмульгин в количестве 12-15% по массе или не менее 20% присадки КО-СЖК.

Заключение. Скорости коррозии сталей Ст3 и 65Г в условиях воздействия влажной почвы на открытой площадке близки, а в 3% растворе поваренной соли выше в 3-4 раза. В среде насыщенных растворов минеральных удобрений большую коррозионную активность проявили растворы азофоски, сульфата аммония и аммиачной селитры.

Введение в ММО присадки Эмульгин в количестве 5-10% способствует повышению потенциала коррозии стали 65Г с -0,46 до -0,16 В и более эффективному торможению ее электрохимической коррозии, чем введение 10-15% присадки КО-СЖК.

По результатам годовых атмосферных испытаний на стали 65Г уровень защитной способности состава, содержащего ММО и 10-15% присадки КО-СЖК был низок – 54-80%. С увеличением содержания присадки до 20% толщина покрытия повысилась в 2,5 раза (до 100 мкм), а защитная способность состава возросла до 97%. В течение года хорошо защищал сталь 65Г состав, содержащий ММО с 12-15% присадки Эмульгин, которая при толщине покрытия 75-90 мкм имела уровень защитной способности 97-99%.

Список использованной литературы

1. Севернев М.М., Латушкин М.В., Подлекарев Н.Н. Хранение сельскохозяйственной техники. Минск: Ураджай, 1980. - 151 с.
2. Трибус В.Я., Северный А.Э., Щукин А.Р. Влияние коррозии на изнашивание деталей машин // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 1985. № 12. – С. 42-45.
3. А. с. 1385607 СССР, МПК С10М133/06. Противокоррозионная присадка «Эмульгин» к маслам / В.Д. Прохоренков, В.И. Вигдорович, Л.А. Черникова, А.И. Петрашев, А.В. Болдырев, П.Ф. Дрожжин, Е.А. Гусева, Е.А. Ганкин, В.Н. Кривов, О.И. Голяницкий (СССР). - № 4040859; заявл. 18.02.1986; зарегистр. 01.12.1987; д.с.п. – 4 с.
4. Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И. Рекомендации по разработке и применению консервационных материалов для защиты сельскохозяйственной техники от коррозии на основе использования побочных продуктов различных химических и нефтехимических производств и отработанных масел. Воронеж: Тип. ВГАУ им. Глинки. 1998. – 48 с.
5. ГОСТ 9.908-85. ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: Изд-во стандартов, 1999. – С. 63-79.
6. Князева Л.Г., Петрашев А.И. Влагопроницаемость пленок масляных покрытий // Наука в центральной России. 2013. № 5. – С. 59-68.

List of used literature

1. Severnev M.M., Latushkin M.V., Podlekarev N.N. Storage of agricultural machinery. Minsk: Urajay, 1980. -- 151 p.
2. Tribus V.Ya., Severny A.E., Shchukin A.R. Influence of corrosion on wear of machine parts // Mechanization and electrification of agriculture. 1985. No. 12. - S. 42-45.
3. A. p. 1385607 USSR, IPC S10M133 / 06. Anticorrosive additive "Emulgin" for oils / V.D. Prokhorenkov, V.I. Vigdorovich, L.A. Chernikova, A.I. Petrashev, A.V. Boldyrev, P.F. Drozhzhin, E.A. Guseva, E.A. Gankin, V.N. Krivov, O.I. Golyanitsky (USSR). - No. 4040859; declared 02/18/1986; register 12/01/1987; d.s.p. - 4 p.
4. Prokhorenkov V.D., Vigdorovich V.I. Recommendations for the development and use of preservation materials for the protection of agricultural machinery from corrosion based on the use of by-products of various chemical and petrochemical industries and waste oils. Voronezh: Type. VSAU them. Glinka. 1998. -- 48 p.
5. GOST 9.908-85. ESZKS. Metals and alloys. Methods for determination of indicators of corrosion and corrosion resistance. M.: Publishing house of standards, 1999. - S. 63-79.
6. Knyazeva L.G., Petrashev A.I. Moisture permeability of oil coating films // Science in Central Russia. 2013. No. 5. - S. 59-68.

УДК 620.197.3
ББК 34.662

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ COMPOSITE INHIBITORS OF ACID CORROSION OF LOW-CARBON STEEL

Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н.
Shpanko S.P., Sidorenko E.N.

Южный федеральный университет (Россия, г. Ростов-на-Дону)
Southern Federal University (Russia, Rostov-on-Don)

Аннотация: Изучено ингибирующее действие производного имидазобензимидазола, модифицированного анионами брома. Данные импедансометрии, а также фотографии микроструктуры поверхности использованы для интерпретации полученных зависимостей

Abstract: The inhibitory effect of imidazobenzimidazole derivative modified with bromine anions has been studied. The data of impedance measurements, as well as photos of the surface microstructure were used to interpret the obtained dependencies

Ключевые слова: защитный эффект, микроструктура поверхности, адсорбция, ячейка
Keywords: protective effect, surface microstructure, adsorption, cell

Одним из способов увеличения сроков эксплуатации металлических конструкций является модификация агрессивных сред различными соединениями - ингибиторами коррозии [1]. Для кислых растворов в качестве ингибиторов обычно используют органические соединения, в частности азотистые гетероциклы [2], модификация которых неорганическими анионами значительно увеличивает их защитный эффект [3]. Работы в этом направлении продолжаются.

На ингибирующий эффект при коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в 1М растворах серной и соляной кислот изучено производное имидазобензимидазола (рис.1), далее поверхностно-активное вещество (ПАВ) и его смеси с КВг. Концентрация ПАВ- 10^{-3} моль/л. Концентрацию КВг в смесях варьировали в пределах, зависящих от природы кислоты. В H_2SO_4 $C_{КВг}=0,01\div 0,1$ моль/л, в HCl - $C_{КВг}=0,1\div 0,3$ моль/л. Время получения органических пленок на основе ПАВ $t=0,5-3$ суток, на основе смеси ПАВ+КВг - 1, 2 суток.

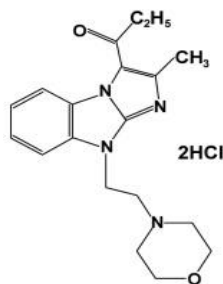


Рис. 1. Схема ингибитора

Исследуемое органическое соединение – соль, состоящая из объемного органического катиона и аниона хлора. Скорость коррозии стали определяли гравиметрическим методом по убыли массы образцов, защитное действие ингибиторов оценивали степенью защиты Z [2, 3].

Результаты на рис. 2, из которого следует, что ПАВ является ингибитором коррозии стали в кислых средах. Причем, степень защиты в серной кислоте во всем интервале t больше, чем в соляной. Защитный эффект растет с увеличением времени формирования пленки.

Однако зависимость $Z-t$ определяется природой кислоты. В серной кислоте значительное увеличение Z характерно только в интервале $t=0,5-1$ суток (73,3-89,4%). При дальнейшем росте t степень защиты увеличивается незначительно (89,4- 92,86) (рис.2, кр. 1).

В HCl наблюдается более равномерный рост Z во времени (рис.2, кр. 2). Наибольшее увеличение степени защиты характерно в интервале t=1-2 суток (70,6-83,3%). При росте t до 3 суток Z увеличивается крайне незначительно (83,3-84,7%).

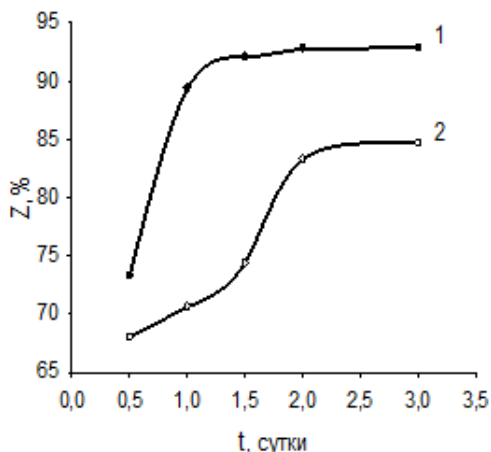


Рис. 2. Зависимость степени защиты стали Z в присутствии ПАВ от времени опыта t и природы кислоты: 1- H₂SO₄, 2 – HCl

По этой причине защитного действия композиционного ингибитора ПАВ+КВr исследовали во временном интервале t=1 и 2 суток (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость степени защиты стали Z в зависимости от природы кислоты, времени опыта t и концентрации КВr в смесевом ингибиторе

H ₂ SO ₄	Z, %		HCl	Z, %	
	t, сутки			t, сутки	
	1	2		1	2
ПАВ 10 ⁻³ М	89.4	92.8	ПАВ 10 ⁻³ М	70.6	83.3
C _{КВr} , моль/л			C _{КВr} , моль/л		
0.01	94.5	97.0	0.10	74.4	86.3
0.025	95.5	97.2	0.15	80.6	86.9
0.05	96.7	97.7	0.20	80.8	87.1
0.10	97.6	98.2	0.30	81.1	87.4

Концентрационный интервал КВr в кислотах выбран с расчетом роста Z при увеличении C_{КВr}. В серной кислоте достаточно небольших количеств КВr для заметного увеличения защитного эффекта. В соляной - межмолекулярный синергизм ПАВ+КВr реализуется при больших концентрациях анионов брома.

В результате проведенного эксперимента установлено:

- введение КВr в ингибированный раствор кислоты увеличивает защитный эффект органического ингибитора тем в большей степени, чем выше C_{КВr};
- увеличение времени формирования пленки способствует росту степени защиты стали в присутствии ПАВ и ПАВ+ КВr.

Исследуемые ингибиторы – соединения адсорбционного типа. Об этом свидетельствует понижению емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в присутствии ингибиторов по сравнению с фоном. Полученные результаты использованы для расчета степени заполнения поверхности стали компонентами ингибитора θ [4], (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость удельной емкости ДЭС (C/S) и степени заполнения поверхности стали компонентами ингибитора θ от $C_{\text{КВг}}$ и природы кислоты

Состав среды	C/S, Ф/м ²	θ , %	Состав среды	C/S, Ф/м ²	θ , %
H ₂ SO ₄	0.383	-	HCl	0,25	
ПАВ	0.317	17,4	ПАВ	0,228	8.9
$C_{\text{КВг}}$, моль /л			$C_{\text{КВг}}$, моль /л		
			0,05	0,222	11,2
0,01	0.305	20,4	0,10	0.217	13.3
0,025	0.239	37,6	0,15	0.205	17.8
0,05	0.211	44,9	0,20	0.200	20.0
0,10	0.139	63,7	0,30	0.184	22.2

Степень экранирования поверхности стали катионами ПАВ небольшая, 17,4 и 8,9% в зависимости от природы кислоты. Введение в ингибированный раствор кислоты бромид-анионов увеличивает θ тем в большей степени, чем выше $C_{\text{КВг}}$. Степень экранирования в H₂SO₄ больше, чем в HCl. Результаты импедансометрии хорошо согласуются с гравиметрическими измерениями.

При обработке емкостных измерений в координатах соответствующих изотерм адсорбции установлено, что адсорбция компонентов композиционного ингибитора в HCl описывается изотермой Фрейндлиха, а в H₂SO₄ – изотермой Ленгмюра (табл.3).

Таблица 3. Коэффициенты корреляции r в координатах выполнения соответствующих изотерм адсорбции

Изотермы	Ленгмюра	Темкина	Фрейндлиха	Фрумкина
Координаты изотерм	$\theta / 1-\theta = f(C_{\text{КВг}})$	$\theta = f(\lg C_{\text{КВг}})$	$\lg \theta = f(\lg C_{\text{КВг}})$	$\lg [(1-\theta) \cdot C_{\text{КВг}} / \theta] = f(\theta)$
r HCl	0,9711	0.9782	0.9818	0,9269
r H ₂ SO ₄	0,9921	0,9879	0,9902	0,7821

Однако при адсорбции в HCl изотерма имеет S-образный вид в координатах θ -lgC, что реализуется при наличии взаимодействия частиц в адсорбционном слое [4, 5] (рис.3). Действительно, для исследуемой системы HCl+ПАВ+КВг адсорбция органических катионов происходит по поверхности, на которой уже имеются адсорбированные анионы хлора. Между катионами ПАВ и анионами хлора реализуется электростатическое притяжение. Оно усиливается при дополнительной адсорбции анионов брома тем в большей степени, чем выше $C_{\text{КВг}}$. В результате степень защиты стали с ростом концентрации анионов брома в композиционном ингибиторе растет.

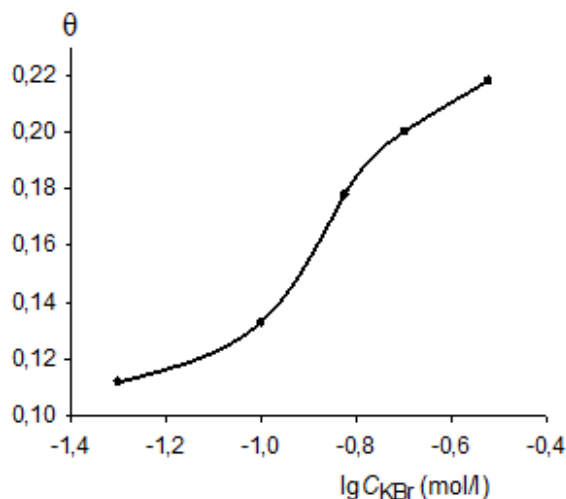


Рис. 3. Изотерма адсорбции ПАВ + KBr на стали в 1М HCl

Обработка емкостных измерений при адсорбции ПАВ+KBr в H₂SO₄ в вышеприведенных координатах не имеет S-образного вида. Выполнение изотермы адсорбции Ленгмюра на неоднородной поверхности обычно связывают с двумя факторами, взаимно компенсирующими друг друга: уменьшением свободной энергии адсорбции при увеличении степени заполнения поверхности и увеличением сил притяжения между адсорбированными частицами, в данном случае между катионами ПАВ и бромид анионами.

Микроструктура органических пленок исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа модели JSM 6390LA (JEOL). Визуально вся поверхность стальных образцов, независимо от времени их формирования, концентрации бромида калия и природы кислоты полностью покрыта адсорбционной пленкой ячеистого типа (рис. 4). Ячейки различных размеров имеют, как правило, удлиненную форму и преимущественное направление. При исследовании аналогичных покрытий было установлено, что ячейки - это кристаллические образования, представляющие собою конгломераты сросшихся глобул [6,7]. Ячейки, частично или полностью, разделены границами, имеющими также кристаллическую природу.

Установлено, что микроструктура покрытий, образовавшихся за короткое время при малой концентрации KBr в смесевом ингибиторе (рис. 4 а, в) представляет собою совокупность ячеек различных размеров (с преобладанием мелких и очень мелких), большого количества пор различной глубины и отрезков кристаллических границ различной длины и формы. Наличие зерен темной и светлой окраски указывает, по-видимому, на неравномерность покрытий. Для этих пленок, и в большей мере для пленок, полученных из раствора серной кислоты (рис. 4 а), практически отсутствует рельефность ячеек, что указывает на их малую толщину, соизмеримую с толщиной кристаллических границ.

Микроструктура покрытий, полученных за большее время (2, 3 суток) и с большой концентрацией KBr (0,2-0,3 моль/л) существенно отличается от описанной. Визуально наблюдаются рельефные ячейки больших размеров (рис. 4 б, г), надежно покрывающих стальную поверхность. Все ячейки практически одинакового цвета, что указывает на относительно равномерный характер покрытий.

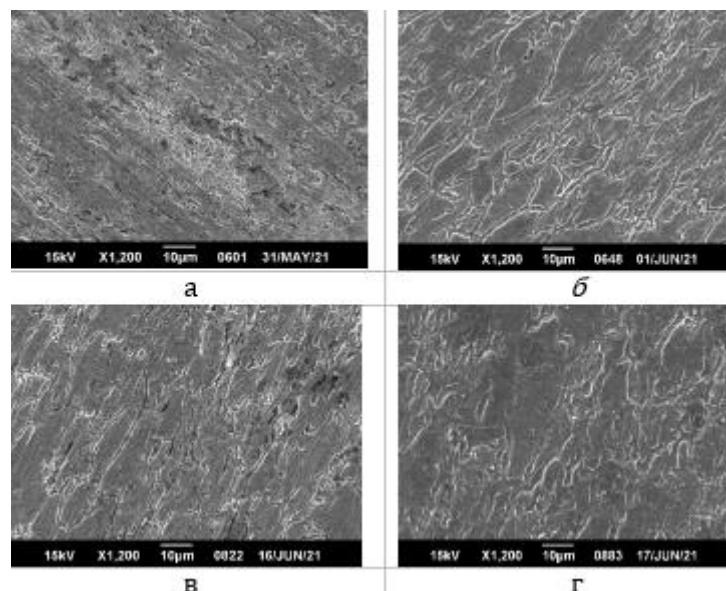


Рис. 4. Микроструктура поверхности ингибированных образцов в зависимости от времени формирования покрытий: а, в -1 сутки, б, г – 2 суток, полученных из раствора серной кислоты (а, б) и из раствора соляной кислоты (в, г) при $C_{KBr}=0,1$ моль/л

Таким образом, анализ адсорбционных процессов и микроструктуры поверхности в сильных неорганических кислотах позволил определить условия формирования полимолекулярных, кристаллических, адсорбционных пленок, обладающих высоким защитным эффектом.

Список использованной литературы

1. Kuznetsov Vу.I. Organic Ingibitors of Corrosion of Metals. Plenum Press. New York and London. 1996. 283 p.
2. Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н., Семенчев А.Ф., Лянгузов Н.В., Анисимова В.А. Анतिकоррозионные свойства и физико-химические характеристики органических пленок на основе гетероциклического соединения класса имидазола // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т.53. №2. С. 210-217
3. Shpanko S.P., Sidorenko E.N., Abdulvakhidov K.G., Grineva D.A.// Collective monograph. Proceedings International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Nova Science Publishers, New York. 2020. P. 137-146
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 334 с.
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 141 с.
6. Sidorenko E.N., Shpanko S.P., Bunin M.A., Debelova T.I.// Collective monograph. Proceedings of the 2019 International Conference on «Physics, mechanics of New Materials and Their Applications», 2019 Hanoi, Vietnam. Nova Science Publishers. New York. 2020. P.129-136
7. Сидоренко Е.Н., Шпанько С.П.// Материалы международной конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии». Тамбов. 2019. С. 253-257. ISBN 978-5-905724-91-6.

УДК 620.197.3

ББК 24.5

ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ СТ3 В ПАРАХ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СМЕСЯХ PASSIVATION OF ST3 STEEL IN LAURIC ACID VAPORS AND ITS MIXTURES

Цветкова И.В., Лучкин А.Ю.
Tsvetkova I. V.¹, Luchkin A. Yu.¹

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
(Россия, Москва)*

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences

Аннотация: В данной работе исследовано влияние пленок лауриновой кислоты, а также ее солей, сформированных в процессе парофазной обработки на коррозионные и электрохимические свойства стали Ст3. Показано, что смесевые ингибиторы более эффективны по сравнению с индивидуальными соединениями. Эллипсометрические исследования показали, что толщины пленок КИН не превышают 10 нм. Пленки, сформированные в парах смесевых ингибиторов превосходят индивидуальные ингибиторов.

Abstract: In this paper, the influence of lauric acid films, as well as its salts formed during steam-phase treatment on the corrosion and electrochemical properties of St3 steel is studied. It has been shown that mixed inhibitors are more effective compared to individual compounds. Ellipsometric studies have shown that the thickness of the KIN films does not exceed 10 nm. Films formed in pairs of mixed inhibitors are superior to individual inhibitors.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, атмосферная коррозия, камерные ингибиторы, временная защита.
Key words: low-carbon steel, atmospheric corrosion, chamber inhibitors, temporary protection.

Современное производство – процесс, состоящий из большого количества промежуточных операций. Часто он не непрерывен и подразумевает межоперационное хранение металлических полуфабрикатов [1, 2]. Такое хранение требует специальных мер по защите металлов от коррозии. Согласно рекомендациям [3], хранение изделий при интервале между производственными операциями более 4 - 6 ч после механической обработки уже требует использования средств временной защиты от коррозии. Использование парофазных ингибиторов коррозии – активно применяемый метод временной защиты металлов и сплавов. Камерная пассивация – новый и активно развивающийся способ временной защиты металлов и сплавов, который заключается в кратковременной обработке металлических изделий парами малолетучих при н.у. соединений в герметичном объеме при повышенной температуре [4]. При этом на поверхности формируются наноразмерные защитные слои, эффективно защищающие металл от атмосферной коррозии.

В настоящей работе исследовано коррозионное и электрохимическое поведение стали, обработанной парами лауриновой кислоты (ЛК), октадециламина (ОДА), уротропина (Ур), а также силанов: винилтриметоксисилан (ВТМС) и октилтриметоксисилан (ОТЭС). Также были исследованы бинарные смеси на основе ЛК с вышеперечисленными соединениями.

Комплексом коррозионных и электрохимических методов показано, что часовая обработка стальных образцов при 120°C в парах КИН увеличивает коррозионную стойкость металла. Среди индивидуальных компонентов наибольший защитный эффект проявляет ЛК и ОДА: они обеспечивают время полной защиты стали в условиях 100% влажности с периодической конденсации влаги больше соответственно в 192 и 144 раза по сравнению с необработанным металлом. Остальные камерные ингибиторы (КИН) существенно уступают им в защитном действии (Рис. 1).

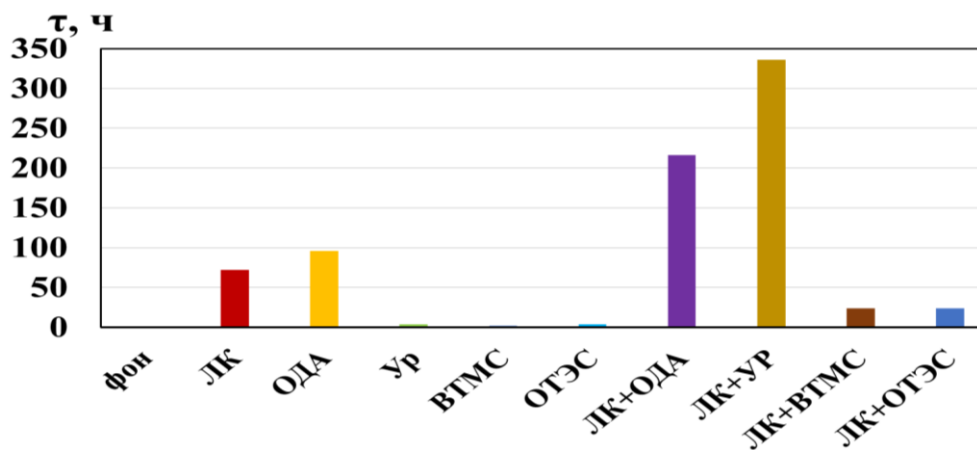


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний стальных образцов до и после КО без и в присутствии КИН при 120°C в течение 1ч.

Результаты коррозионных испытаний подтверждаются результатами электрохимических исследований.

Бинарные смеси ЛК + Ур, ЛК+ОДА намного эффективнее индивидуальных компонентов. Смеси ЛК с силанами менее эффективны, чем индивидуальная ЛК.

Максимальное защитное последствие на стали Ст3 проявляла пленка сформированная в парах ЛК+УР, обеспечивающая 14 суток полной защиты металла при коррозионных испытаниях. При этом эллипсометрические измерения показали, что толщины пленок не превышают 15 нм. Такие тонкие пленки существенно гидрофобизируют поверхность металла.

Натурные испытания показали отсутствие коррозионных поражений после 8 месяцев экспозиции на московской коррозионной станции в условиях городской атмосферы.

Список литературы

1. М.Н. Кондратьева, Е.В. Баландина Экономика и организация производства. УлГТ. 2013. 98 с.
2. Анализ хозяйственной деятельности в промышленности / Под ред. В.И. Стражева. Минск. Высшая школа. 2008. 527 с.
3. ГОСТ Р 9.518. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Межоперационная противокоррозионная защита. Общие требования.
4. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии // Практика противокоррозионной защиты, 2017. №4. с.7-12.

УДК 620.193: 621.793
ББК 24.5

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ,
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО АММИАКАТНО-
ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**
**CORROSION RESISTANCE OF ZINC-NICKEL COATINGS ELECTRODEPOSITED
FROM THE DILUTED AMMONIA-GLYCINATE ELECTROLYTE**

Тинаева А.Е., Тинаева К.Е., Ильина Е.А., Козадепов О.А.
Tinaeva F.E., Tinaeva K.E., Il'ina E.A., Kozaderov O.A.

Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж)
Voronezh State University (Russia, Voronezh)

Аннотация: Проведена оценка противокоррозионной эффективности цинк-никелевых покрытий, катодно осаждаемых из разбавленных аммиачно-хлоридных электролитов без добавки аминокислоты и с ее добавлением.

Abstract: An assessment of the anticorrosive efficiency of zinc-nickel coatings, which are electrodeposited from dilute ammonium chloride electrolytes without the addition of aminoacetic acid and with its addition, has been carried out.

Ключевые слова: сплавы цинк-никель, аммиачно-хлоридный электролит, коррозия, глицин.

Key words: zinc-nickel alloys, ammonium chloride electrolyte, corrosion, glycine

Покрытия из сплавов системы Zn-Ni представляют большой интерес для анодной защиты стали [1]. Основные преимущества их применения по сравнению с чистым цинком – более низкая скорость коррозии и возможность использования в условиях высоких температур [2].

В настоящее время разработано большое количество электролитов для осаждения сплавов на основе цинка. Среди кислых и слабокислых электролитов более предпочтительны комплексные, например, аммиачно-хлоридные. Они характеризуются высокой рассеивающей способностью и позволяют получать мелкозернистые цинк-никелевые покрытия при высоких плотностях тока, содержащие до 20% никеля в сплаве, что является оптимальным для максимальной защиты от коррозии [3].

Перспективным направлением изменения структуры и свойств формирующихся покрытий, интенсификации электрохимического процесса, уменьшения концентрации компонентов электролита является использование нестационарных режимов электролиза, а также исходя из экономичности производства и его экологичности, целесообразно использовать добавки, обладающие многофункциональностью. К числу таких соединений относится глицин. Биполярный характер ионов глицина в водных растворах обуславливает возможность адсорбции их как на положительно, так и на отрицательно заряженных поверхностях электрода. Кроме того, глицин способен регулировать pH, образовывать дополнительные комплексные соединения с ионами восстанавливаемого металла и, следовательно, влиять на кинетику процесса и свойства формирующегося покрытия [4].

Цель работы - оценить противокоррозионную эффективность цинк-никелевых покрытий, катодно осаждаемых из разбавленного аммиачно-хлоридного раствора с добавкой аминокислоты.

Для электроосаждения покрытий и испытаний на их противокоррозионную эффективность использовали стеклянную трехэлектродную ячейку без разделения катодного и анодного пространств. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, рабочим электродом служил стальной электрод, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Все потенциалы в работе приведены по шкале

стандартного водородного электрода. Плотность тока i рассчитана на единицу видимой поверхности рабочего электрода.

Электроосаждение цинк-никелевых покрытий проводили из водных растворов следующего состава:

- 1) 0,08 М NiCl₂+0,04 М ZnCl₂+2 М NH₄Cl (рН 3,4±0,3)
- 2) 0,08 М NiCl₂+0,04 М ZnCl₂+2 М NH₄Cl+0,08 М NH₂CH₂COOH (рН 3,5±0,2)

Потенциостатическое электроосаждение цинк-никелевого сплава на стальной электрод проводили при потенциалах $E_{dep} = -1000$ мВ, -900 мВ, -880 мВ, -860 мВ, пропуская заряд, необходимый для осаждения покрытия толщиной ~5 мкм.

Коррозионные испытания синтезируемых Zn,Ni-покрытий проводили в 3,5% водном растворе NaCl (рН 7,4±0,2), регистрируя транзиенты коррозионного потенциала E_{corr} до установления его стационарного значения, после чего регистрировали поляризационные кривые при скорости сканирования 5 мВ/с в пределах от $E_1 = E_{corr} - 200$ мВ до $E_2 = E_{corr} + 200$ мВ. Перестраивая полученные зависимости в Тафельских координатах, методом экстраполяции определяли плотность тока коррозии.

На рис. 1 представлены транзиенты коррозионного потенциала, полученные в 3,5 % водном растворе NaCl на стали и покрытиях, осажденных при разных потенциалах из аммиачно-хлоридных электролитов без добавки глицина и с его добавлением.

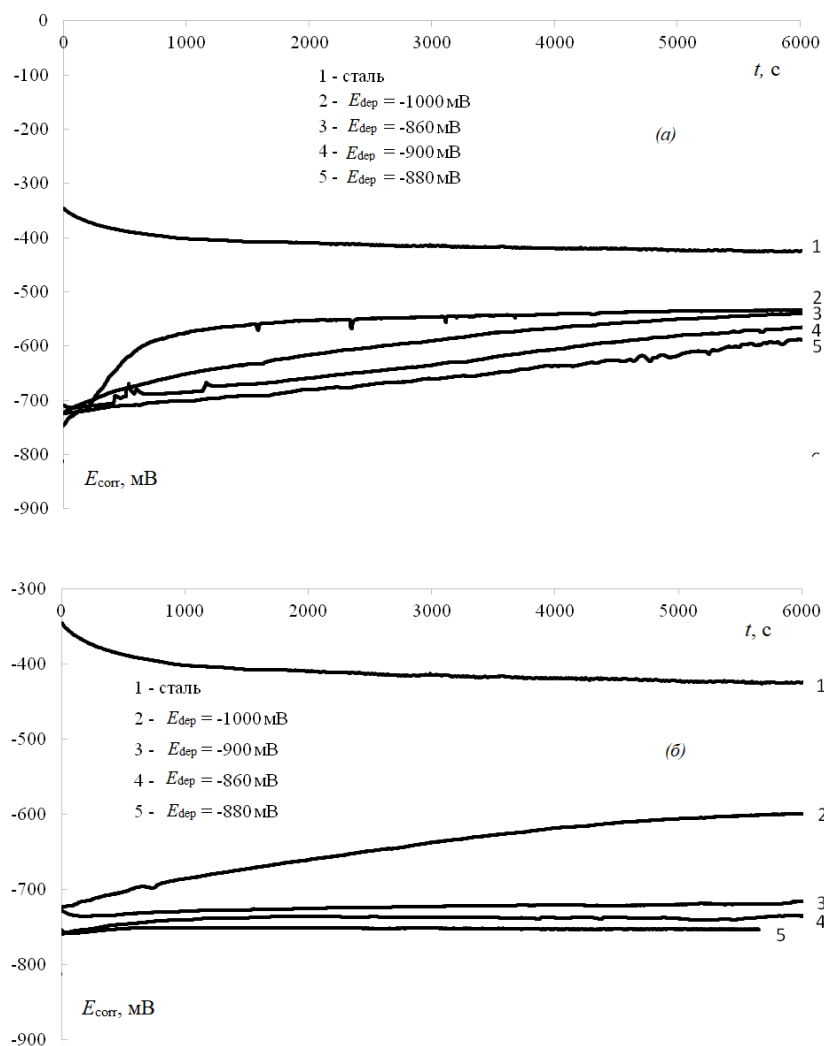


Рис. 1. Транзиенты коррозионного потенциала стального электрода и цинк-никелевых сплавов в 3,5 % растворе NaCl. (а) -электролит осаждения не содержит добавку глицина; (б) - электролит осаждения содержит добавку глицина 0,08 М

Анализ полученных зависимостей показывает, что потенциал коррозии цинк-никелевых покрытий независимо от потенциала осаждения и наличия добавки глицина смещен в более отрицательную область по сравнению с потенциалом коррозии стали, т.е. защитное покрытие является анодным. Облагораживание коррозионного потенциала во времени, вероятно, связано с частичным обесцинкованием поверхности и образованием продуктов коррозии.

Потенциал коррозии цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиачно-хлоридных электролитов с добавкой глицина, смещается в положительную сторону при сдвиге потенциала осаждения в катодную область (рис. 1б). Подобной зависимости не наблюдается для покрытий, синтезируемых из раствора без добавки глицина (рис. 1а). Данный эффект подтверждается при анализе поляризационных кривых (рис. 2). Возможно, он обусловлен вариациями химического и/или фазового состава покрытия при изменении состава раствора и потенциала осаждения, что, однако, требует дополнительного экспериментального подтверждения.

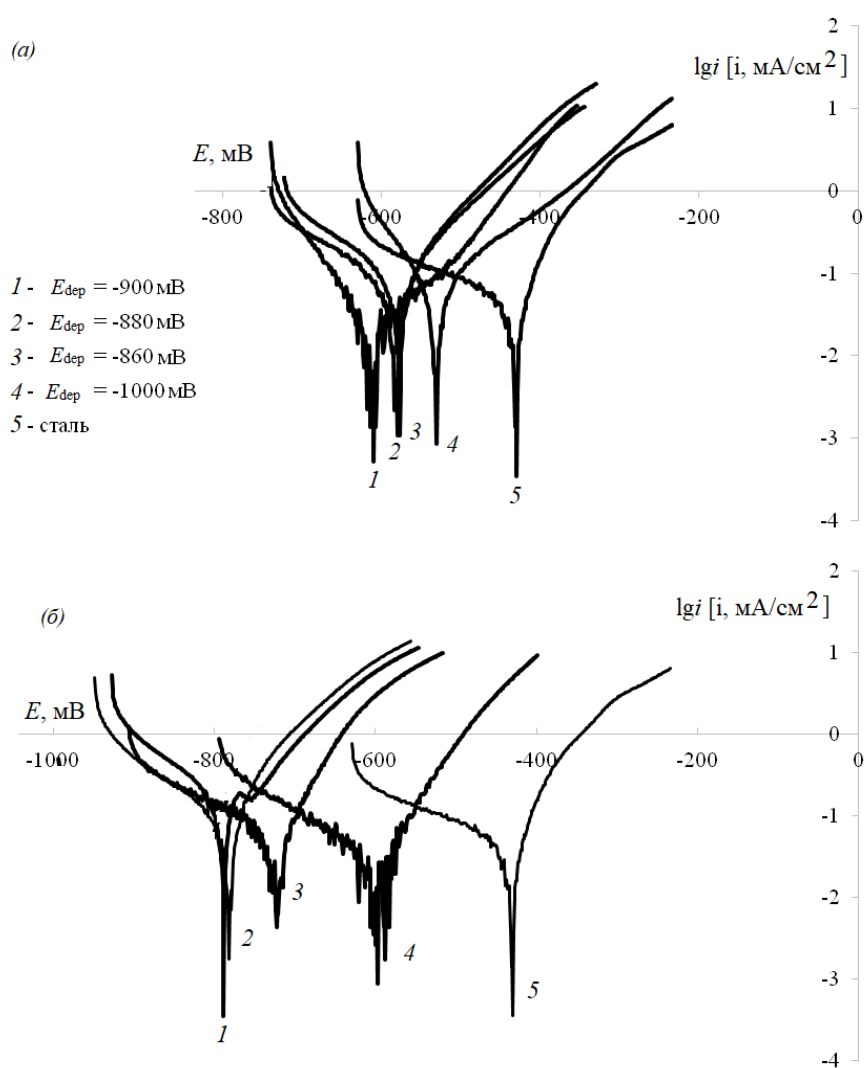


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные на стальном электроде и цинк-никелевых сплавах в 3,5 % растворе NaCl, осажденных при разных потенциалах из раствора без добавки (а) и с добавкой глицина (б)

Результаты расчета плотности тока коррозии i_{corr} методом экстраполяции тафелевых участков поляризационных кривых представлены на рис. 3. Видно, что электроосажденные покрытия характеризуются значительно меньшими токами коррозии по сравнению со сталью, при этом введение глицина в раствор осаждения способствует дополнительному снижению скорости коррозии цинк-никелевого покрытия.

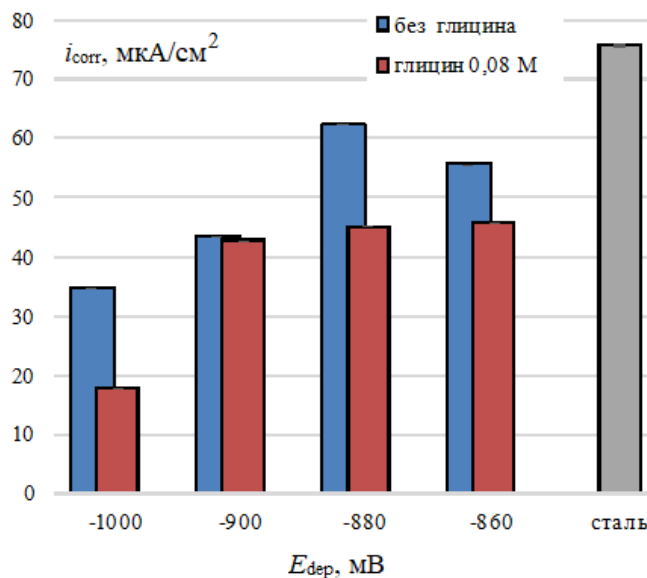


Рис. 3. Значения плотности тока коррозии стали Ст3 и цинк-никелевых покрытий в 3,5 % растворе NaCl, найденные методом экстраполяции по поляризационным кривым

Список использованной литературы

1. Kozaderov O., Światowska J., Dragoe D., Burliaev D., Volovitch P. Effect of Cr(III) passivation layer on surface modifications of zinc-nickel coatings in chloride solutions // J. Solid State Electrochem. 2021. Vol. 25. Is. 8. P. 1161-1173.
 2. Hany M. ABD El-Lateef, Abdel-Rahman EL-SAYED, Hossnia S.MOHRAN. Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. Vol. 25. Is. 8. P. 2807-2816.
 3. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Электроосаждение сплава цинк-никель из хлористоаммонийного электролита // Изв. вузов Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. №3. С. 114-115.
 4. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Межевич Ж.В., Сысоев В.А. Состояние и поведение глицина в водных растворах. Роль глицинатных комплексов при электроосаждении металлов и сплавов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. № 22. С. 374-379.
1. Kozaderov O., Światowska J., Dragoe D., Burliaev D., Volovitch P. Effect of Cr(III) passivation layer on surface modifications of zinc-nickel coatings in chloride solutions // J. Solid State Electrochem. 2021. Vol. 25. Is. 8. P. 1161-1173.
 2. Hany M. ABD El-Lateef, Abdel-Rahman EL-SAYED, Hossnia S.MOHRAN. Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. Vol. 25. Is. 8. P. 2807-2816.
 3. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Elektroosazhdenie splava tsink-nikel' iz khloristoammoniinogo elektrolita // Izv. vuzov Khimiya i khim. tekhnologiya. 2012. V. 55. №3. P. 114-115.
 4. Berezin N.B., Berezina T.N., Mezhevich Zh.V., Sysoev V.A. Sostoyanie i povedenie glitsina v vodnykh rastvorakh. Rol' glitsinatnykh kompleksov pri elektroosazhdenii metallov i splavov // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. V.17. № 22. P. 374-379.

УДК 620.197.3

ББК 24-57

**КОРРОЗИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В
МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ СРЕДЕ С СОВМЕСТНЫМ ПРИСУТСТВИЕМ H₂S И CO₂
CORROSION OF CARBON AND LOW-ALLOY STEELS IN MINERALIZED MEDIA
WITH PRESENCE H₂S AND CO₂**

Стрельникова К.О., Михалкина О.Г., Вагапов Р.К., Федотова А.И.
Strelnikova K.O., Mikhalkina O.G., Vagapov R.K., Fedotova A.I.

*Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ») (Россия, Московская обл.)
Limited-liability company «Scientific-Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies – Gazprom
VNIIGAZ» (Russia, Moscow region)*

Аннотация: Исследована скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей в высокоминерализованной среде с совместным присутствием сероводорода и диоксида углерода. Методом рентгеновской дифракции определен фазовый состав продуктов коррозии. По результатам исследования в CO₂/H₂S растворе образуются карбонат железа и макинавит, основным продуктом коррозии сталей является макинавит.

Abstract: The corrosion rate of carbon and low-alloy steels in highly mineralized media with presence of hydrogen sulfide and carbon dioxide has been investigated. The composition of corrosion products was determined by X-Ray diffraction. According the research results in CO₂/H₂S solution both iron carbonate and mackinawite was formed, the main corrosion product of the steel is mackinawite

Ключевые слова: скорость коррозии, сероводород, диоксид углерода, макинавит, сидерит

Key words: corrosion rate, hydrogen sulfide, carbon dioxide, mackinawite, siderite

Внутренняя коррозия углеродистой и низколегированной стали в присутствии CO₂ и H₂S представляет серьезную проблему для нефтяной и газовой промышленности. Особенно страдает от коррозии оборудование давно эксплуатирующих месторождений, которое, кроме содержащихся в добываемой продукции CO₂ и H₂S, подвергается воздействию минерализованной воды, количество которой увеличивается со временем. Кроме того, коррозионные процессы усугубляются, в том числе, и из-за увеличения агрессивности промышленных сред, происходящего в результате проведения работ, связанных с процессами интенсификации добычи: закачивание минерализованной воды, закачка углекислоты и др. Высокое содержание CO₂ и H₂S, обводненность и минерализация, присутствие других коррозионно-опасных компонентов ускоряют коррозионные процессы, что приводит к совместному проявлению различных видов коррозионных разрушений: язвенная, питтинговая коррозия, водородное охрупчивание и др.

В связи с необходимостью прогнозирования и предотвращения коррозионных повреждений, вызываемых воздействием CO₂ и H₂S при их совместном присутствии в рабочей среде, возрастает интерес к исследованию коррозионных процессов под влиянием CO₂ и H₂S [1, 2]. Ряд исследовательских работ посвящен вопросам прогнозирования скорости коррозии, в том числе в средах CO₂ и H₂S [3, 4]. Тем не менее, несмотря на обилие данных, многое в понимании влияния CO₂ и H₂S на коррозию, по-прежнему, неизвестно, потому что характер их взаимодействия на поверхности достаточно сложен. В сложившейся обстановке, для оценки коррозионной ситуации на конкретном объекте с заданным набором условий эксплуатации, может использоваться оценка коррозионной активности изучаемой системы в лабораторных условиях. Исследование скорости коррозии при этом имеет значение для оценки агрессивности промышленных сред, так и выбора противокоррозионной защиты.

В настоящей работе исследована скорость коррозии низколегированных сталей С-75, Х42SS, 30ХМА, 09Г2С (как материального исполнения промышленного оборудования) в высокоминерализованной водной среде (240 г/л), где одновременно присутствуют CO_2 и H_2S . Результаты определения скорости коррозии, полученные весовым методом, представлены на рис.1. По результатам испытаний при повышенном давлении все исследуемые стали корродируют со значительной скоростью, которая составляет от 0,473 до 0,569 мм/год, что в соответствии с [5] характеризует их коррозионную устойчивость в исследуемой среде как пониженную.



Рис. 1. Скорость коррозии сталей в модельной воде с минерализацией 240 г/л, $P(\text{CO}_2) = 0,13$ МПа, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,54$ МПа. Температура 30 °С, продолжительность испытаний - 120 ч.

Процесс коррозии стали в средах, где находится CO_2 и H_2S , связан со структурой и стабильностью пленки продуктов коррозии. При коррозии $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ углеродистой стали на поверхности могут образовываться сульфиды и карбонаты железа [6]. В зависимости от внешних условий и состава стали, образующиеся продукты коррозии могут обладать защитными свойствами, так и, наоборот, усиливать процесс коррозии стали. Коррозия сталей в присутствии H_2S почти всегда приводит к образованию отложений сульфида железа (чаще всего макинавита), который может наблюдаться даже при очень низких концентрациях H_2S . В таком случае, образующийся в результате коррозионных реакций слой макинавита очень плотный, тонкий (менее 1 мкм), имеет хорошую адгезию к поверхности металла. Он является эффективным барьером, препятствующим контакту металла с коррозионно-активной средой, и, тем самым, может оказывать влияние на скорость $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ коррозии. При наличии большого количества H_2S в среде с $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ на поверхности может образовываться слой отложений, состоящий из смеси сульфидов и карбонатов железа, который также является дополнительным диффузионным барьером. Тем не менее, этот слой более пористый, и имеет слабую адгезию к металлу. Он может разрушаться и отслаиваться от поверхности под механическим воздействием среды, что может стать причиной локализации коррозии.

Идентификация продуктов коррозии исследуемых сталей производилась методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (производитель Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) с вертикальной θ - θ геометрией Брэгга – Брентано. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки $U=40$ kV, $I=40$ mA). Регистрация квантов дифрагированного рентгеновского излучения осуществлялась сцинтилляционным детектором.

Идентификация продуктов коррозии исследуемых сталей производилась методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (производитель Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) с вертикальной θ - θ геометрией Брэгга – Брентано. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки $U=40$ kV, $I=40$ mA). Регистрация квантов дифрагированного рентгеновского излучения осуществлялась сцинтилляционным детектором.

Идентификация продуктов коррозии исследуемых сталей производилась методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (производитель Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) с вертикальной θ - θ геометрией Брэгга – Брентано. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки $U=40$ kV, $I=40$ mA). Регистрация квантов дифрагированного рентгеновского излучения осуществлялась сцинтилляционным детектором.

Съемка порошковых образцов, счищенных с поверхности стали проводилась в низкофоновой кювете монокристаллического кремния в угловом диапазоне 4-70°, шаг сканирования 0.02°. Острые максимумы на дифракционной картине указывают на содержание в исследуемом образце соединений с кристаллической структурой. Идентификация кристаллических фаз выполнялась путем сравнения массива рефлексов, полученных от исследуемого образца, с эталонными дифрактограммами индивидуальных соединений, содержащихся в международной базе дифракционных стандартов ICDD PDF-2 Release 2014 с использованием программного комплекса Crystallographica Search-Match version 3.1.0.2.

Соотношение кристаллических и аморфных фаз в образце оценивалось по сумме интегральных интенсивностей кристаллических фаз и аморфной составляющей относительно фоновой линии. Определение соотношения кристаллических фаз проводилась по методу Ритвельда в программном комплексе Siroquant version 3.0, путем моделирования теоретической дифрактограммы с наилучшим приближением «теория-эксперимент», с учетом структурных и текстурных характеристик.

Идентифицированная дифрактограмма продуктов коррозии, сформировавшихся на стали X42SS после испытаний в минерализованной воде (240 г/л) при $P(\text{CO}_2) = 0,13$ МПа, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,54$ МПа и температуре 30 °С (продолжительность испытаний 120 ч), представлена на рисунке 2.

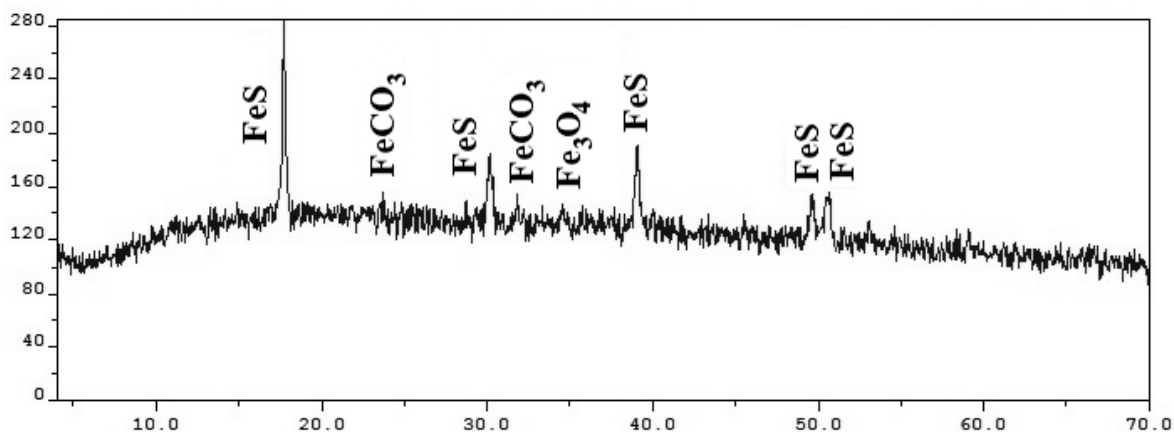


Рис. 2. Идентифицированная дифрактограмма продуктов, сформировавшихся на стали X42SS, после испытаний в минерализованной воде при температуре 30 °С, $P(\text{CO}_2) = 0,13$ МПа, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,54$ МПа (продолжительность испытаний - 120 часов)

На дифракционной кривой присутствуют отчетливые пики, что свидетельствует о присутствии в образце фаз, обладающих кристаллической структурой. Рентгеноаморфных фаз в образце не наблюдается (отсутствует рентгеноаморфное галло). Основной кристаллической фазой образца является макинавит (FeS), на экспериментальной дифракционной картине отчетливо различимы острые рефлексы, принадлежащие макинавиту. Состав и соотношение определенных фаз в образце по данным рентгеновской дифракции представлены в таблице 1. Содержание рентгеноаморфного вещества в образце составляет 0%. Фазы, имеющие кристаллическую структуру, составляют 100%.

Аналогичным способом выполнена идентификацию продуктов, формирующихся на стали С-75, 30ХМА и 09Г2С, результаты также приведены в таблице 1. Количество кристаллических фаз, сформировавшихся на образце стали 09Г2С, составляет 100%, основной фазой образца также является макинавит.

По виду дифракционной кривой продуктов, сформировавшихся на стали 30ХМА (рис. 3) можно заключить, что в исследуемом образце присутствуют рентгеноаморфные вещества (не имеющие кристаллической или молекулярной структуры), так как в угловой области 34-42°

наблюдается рентгеноаморфное галло (подъем фоновой линии, указано стрелкой). Так как галло находится в диапазоне 34-42°, то можно предположить, что это рентгеноаморфные соединения железа.

Таблица 1. Фазовый состав порошковых образцов, сформировавшихся на стали, после испытаний в минерализованной воде при температуре 30 °С, $P(\text{CO}_2) = 0,13$ МПа, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,54$ МПа (продолжительность испытаний - 120 часов)

Образец	Соотношение фаз в образце, %		Соотношение кристаллических фаз, %		
	кристаллических	рентгеноаморфных	Макинавит (FeS)	Магнетит Fe_3O_4	Сидерит (FeCO_3)
X42SS	100	0	89	6	5
09Г2С	100	0	86	5	9
30ХМА	55	45	49	-	6
С-75	30	70	11	FeOCl	14
				5	

Отчетливые пики, также присутствующие на дифракционной кривой, свидетельствует о наличии в образце фаз, обладающих кристаллической структурой. Основной кристаллической фазой образца является макинавит (FeS), на экспериментальной дифракционной картине отчетливо различимы острые рефлекссы, принадлежащие макинавиту.

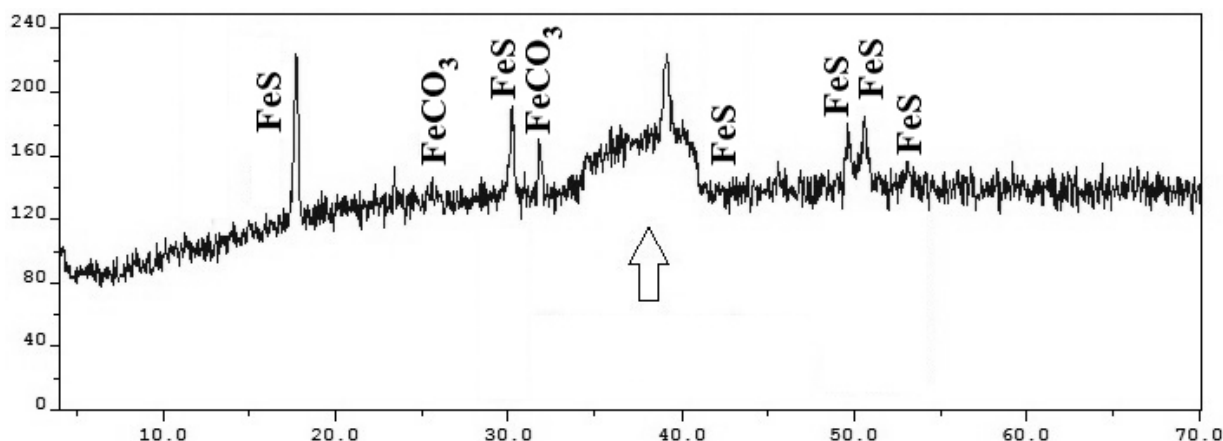


Рис. 3. Идентифицированная дифрактограмма продуктов, сформировавшихся на стали 30ХМА, после испытаний в минерализованной воде при температуре 30 °С, $P(\text{CO}_2) = 0,13$ МПа, $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,54$ МПа (продолжительность испытаний - 120 часов)

Количество рентгеноаморфных веществ, образовавшихся на образце стали С-75, составляет 70%, кристаллических – 30%. Кристаллическая фаза представлена в основном сидеритом FeCO_3 и макинавитом FeS . Присутствие в образце FeOCl может быть связано с наличием кислорода в растворе.

Результаты исследования показали:

1. Скорость коррозии сталей С-75, Х42SS, 30ХМА, 09Г2С в водной высокоминерализованной среде, содержащей CO_2 ($P = 0,13$ МПа) и H_2S ($P = 0,54$ МПа) составляет 0,5 до 0,6 мм/год, что указывает на их пониженную устойчивость в исследуемой коррозионной среде.
2. Для всех исследуемых сталей при коррозии в минерализованной среде, содержащей CO_2 и H_2S , происходит образование карбоната и сульфида железа. Преобладающим продуктом при коррозии сталей Х42SS, 30ХМА, 09Г2С в условиях испытаний является макинавит. На стали

C-75 образуется значительное количество рентгеноаморфных веществ, кристаллическая фаза, в основном, представлена сидеритом и макинавитом.

Список использованной литературы

1. Joosten, Michael & Smith, Stephen. (2015). Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environments -10 Year Update. NACE - International Corrosion Conference Series. 2015.
2. Svenningsen, Gaute, Attila Palencsár and Jon Kvarekvål, "Investigation of iron sulfide surface layer growth in aqueous H₂S/CO₂ environments", CORROSION/2009, paper 9539 (2009).
3. K.-M. Yap, S. Srinivasan, "Key Factors in Development of a CO₂/H₂S Corrosion Prediction Model for Multiphase Oil / Gas production systems", Corrosion 2010, Paper 10374 (Houston, TX: NACE, 2010)
4. Sun, W., and S. Nešić. "A mechanistic model of uniform hydrogen sulfide/carbon dioxide corrosion of mild steel." Corrosion 65.5 (2009), pp 291-307.
5. ГОСТ 9.502-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. М.: Издательство стандартов, 1983.
6. W. Sun, S. Nestic, and S. Papavinasam, Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide / carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion, Corrosion/2006, paper no. 06644, NACE International, Houston, Texas, 2006.

Refereces

1. Joosten, Michael & Smith, Stephen. (2015). Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environments -10 Year Update. NACE - International Corrosion Conference Series. 2015.
2. Svenningsen, Gaute, Attila Palencsár and Jon Kvarekvål, "Investigation of iron sulfide surface layer growth in aqueous H₂S/CO₂ environments", CORROSION/2009, paper 9539 (2009).
3. K.-M. Yap, S. Srinivasan, "Key Factors in Development of a CO₂/H₂S Corrosion Prediction Model for Multiphase Oil / Gas production systems", Corrosion 2010, Paper 10374 (Houston, TX: NACE, 2010)
4. Sun, W., and S. Nešić. "A mechanistic model of uniform hydrogen sulfide/carbon dioxide corrosion of mild steel." Corrosion 65.5 (2009), pp 291-307.
5. GOST 9.502-82 Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibitors of metals corrosion for aqueous systems. Methods of corrosion tests.
6. W. Sun, S. Nestic, and S. Papavinasam, Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide / carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion, Corrosion/2006, paper no. 06644, NACE International, Houston, Texas, 2006.

УДК 620.193.47

ББК 24.58

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ SOME ISSUES OF APPLYING PROTECTIVE NICKEL COATINGS

Рыбина А.А., Чеботарев П.А., Осетров А.Ю., Зарапина И.В.

Rybina A.A., Chebotarev P.A., Osetrov A.Yu., Zarapina I.V.

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)

Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

Аннотация: Определено влияние плотности тока на выход никеля по току при нанесении никелевого покрытия на сталь и при никелировании стальной поверхности, покрытой медью.

Abstract: The effect of the current density on the current efficiency of nickel during the deposition of a nickel coating on steel and during the nickel plating of a copper-coated steel surface is determined.

Ключевые слова: никелирование, меднение, сталь.

Key words: nickel plating, copper plating, steel.

Коррозия металлов имеет немаловажное значение в ряду причин, усугубляющих решение экологических проблем. Коррозионное разрушение трубопроводов, резервуаров, реакторов, цистерн и т.д. может вызвать непредвиденный излив агрессивных и биологически опасных жидкостей и газов, что приведет к местному усилению загрязнения окружающей среды. Немалую опасность в экологическом аспекте представляет применение некоторых современных методов коррозионной защиты [1].

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что в современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших экологических, научно-технических и экономических проблем.

Одним из важнейших способов защиты металлоизделий от коррозии является нанесение защитных покрытий, в частности, металлических. Так, никелевые покрытия используют в различных промышленных отраслях для защитно-декоративных и специальных целей или в качестве подслоя. Никелирование заключается в нанесении на поверхность обрабатываемого изделия тонкого покрытия, толщина которого, как правило, не превышает 50 мкм. Этой операции детали подвергают с целью их защиты или для получения характерного (матово-черного или блестящего) внешнего вида никелируемой поверхности. Покрытие надежно предохраняет металлические предметы от коррозии на открытом воздухе, в растворах солей, щелочей, слабых органических кислот.

Процесс меднения распространен в промышленности, и используется не только как самостоятельный процесс, но и как подготовительный процесс перед никелированием, хромированием и серебрением. Применение меднения, как подготовительной операции, связано с тем, что медь очень прочно держится на стали, выравнивает дефекты поверхности и другие металлы очень хорошо осаждаются на медь, а на чистую сталь – плохо [2].

Цель работы заключается в определении влияния плотности тока на выход никеля по току при нанесении никелевого покрытия на сталь и при никелировании стальной поверхности, покрытой медью.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Подобрать состав электролитов никелирования и меднения.
2. Определить оптимальную величину плотности тока при нанесении никеля на поверхность стали.
3. Определить оптимальную величину плотности тока при нанесении никеля на медную поверхность.

Первым этапом выполнения работы было приготовление комплексного электролита для никелирования. При никелировании используются как кислые, так и щелочные электролиты. К ним относятся борфтористоводородные, кремнефтористоводородные и сульфаминовые

электролиты. Наибольшее применение в промышленности нашли сернокислые электролиты [2]. Нами был выбран следующий состав электролита (таблица 1).

Таблица 1. Состав электролита для никелирования

Компоненты	Состав электролита (г/л)
Сернокислый никель	150
Сернокислый натрий	60...80
Хлористый никель	30...40
Борная кислота	25...40

Определяли pH приготовленного раствора, его величина должна быть 5,2...5,8. В качестве блескообразующей добавки вносили 3%-ный раствор перекиси водорода в количестве 2 мл/л, после чего раствор отстаивали в течение 12 ч.

Был выбран следующий состав раствора электролита для меднения: медный купорос (200 г/л) и серная кислота (25 мл/л).

В качестве защитного металлического покрытия нами был исследован никель, который мы наносили на защищаемую поверхность гальваническим методом с использованием раствора электролита. По полярности относительно защищаемого металла все защитные металлические покрытия делятся на катодные и анодные. Катодные покрытия, электродный потенциал которых в данных условиях положительнее потенциала защищаемого металла, предотвращают коррозию основного металла механически, изолируя его от воздействия коррозионной среды. При наличии в покрытии пор, трещин и других несплошностей эти участки при осаждении тонкой пленки влаги или при погружении в электролит будут анодами, а все остальное покрытие катодом. В местах несплошностей покрытия будет протекать коррозия защищаемого металла.

Анодные покрытия, электродный потенциал которых в данных условиях отрицательнее потенциала покрываемого металла, защищают его не только механически, но и в результате электрохимического протекторного действия, так как в гальванической паре защищающий металл (пора) является анодом, а обнаженные участки металла – катодом. При этом разрушаться будет защищающий металл, а металл-основа не будет подвергаться коррозии.

В проведенных исследованиях мы определяли влияние плотности тока при проведении процесса никелирования на выход никеля по току и, соответственно, на качественные характеристики покрытий – их внешний вид и толщину.

По отношению к стали никель является катодным покрытием. Исходные образцы стали Ст20 подвергались механической очистке, химическому травлению, обезжириванию и помещались в гальваническую ванну, наполненную комплексным электролитом.

Процесс никелирования длился 30 минут при различных значениях силы тока. По результатам экспериментов на поверхности стали сформировались равномерные матовые покрытия с характерным серебристым цветом.

В качестве основного параметра было предложено провести подбор величины плотности тока. Для расчета оптимальных условий по величине плотности тока применяли следующую формулу:

$$\eta = \Delta m 100 / I t k$$

где I – сила тока, А; t – время осаждения электрического покрытия, ч; k – электрохимический эквивалент наносимого металла, г/(А·ч) (для Ni – 1,095; для Cu – 1,188); η – выход металла по току, %.

Одним из основных количественных параметров получаемого металлического покрытия является его толщина, которая, в том числе, определяет его защитную эффективность. Толщину защитного покрытия можно рассчитать по формуле:

$$h = itkL\eta/\rho$$

где h – толщина металлического покрытия, мкм; i – плотность тока, А/см²; ρ – плотность наносимого металла, г/см³ (для Ni – 8,9; для Cu – 8,93); коэффициент пересчета $L = 10^2$.

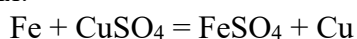
Полученные результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость выхода никеля по току и толщины покрытия от силы тока при никелировании стальной поверхности

№ серии	Δm , г	I , А	η , %	h , мкм
1	0,074	0,15	90,90	83,96
2	0,117	0,22	97,13	131,47
3	0,155	0,29	96,03	173,99

По данным таблицы 2 видно, что максимальное значение выхода никеля по току наблюдается при силе тока 0,22 А, что соответствует плотности тока 0,015 А/см². Следует отметить рост толщины металлического покрытия с увеличением силы тока. В третьей серии образцов наблюдалась максимальная величина толщины покрытия, однако величина η ниже, чем у образцов из серии 2. Можно сделать предположение, что несмотря на высокое значение толщины покрытия образцов, его качество хуже, и скорее всего в покрытии может находиться большое количество микропор.

Далее наносили на поверхность стали комплексное металлическое покрытие из меди и никеля. В первую очередь необходимо было определиться со способом нанесения медного покрытия на поверхность стали. Самым простым методом является химический способ, основанный на реакции замещения:



Эксперимент показал, что в этом случае качество покрытия очень сильно зависит от способа предварительной подготовки поверхности металла. Полученные нами покрытия были рыхлыми и не держались на стальной поверхности. Поэтому мы решили наносить медь гальваническим способом в электролите, который был указан ранее. В данном случае также возник ряд проблемных вопросов, который необходимо было решить.

Важно было подобрать эффективную величину силы тока для получения равномерного покрытия. Была проведена серия предварительных испытаний, для решения этой задачи, по результатам которой было показано, что достаточно качественное медное покрытие получается при величине плотности тока в 0,00068 А/см².

На полученное медное покрытие в дальнейшем наносили никель. Следует отметить, что в данном случае никель является анодным металлическим покрытием. Результаты эффективности процесса представлены в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость выхода никеля по току и толщины покрытия от силы тока при никелировании стальной поверхности, покрытой медью

№ серии	Δm , г	I , А	η , %	h , мкм
4	0,047	0,15	56,43	52,53
5	0,088	0,22	73,56	99,55
6	0,139	0,29	87,61	156,30

По полученным данным можно сказать о том, что и максимальное значение выхода никеля по току и максимальное значение толщины показано при ведении процесса под силой тока в 0,29 А, что соответствует плотности тока 0,02 А/см².

Также был проведен сравнительный анализ эффективности нанесения никеля на чистую поверхность стали и стальную поверхность, покрытую медью (рис. 1).

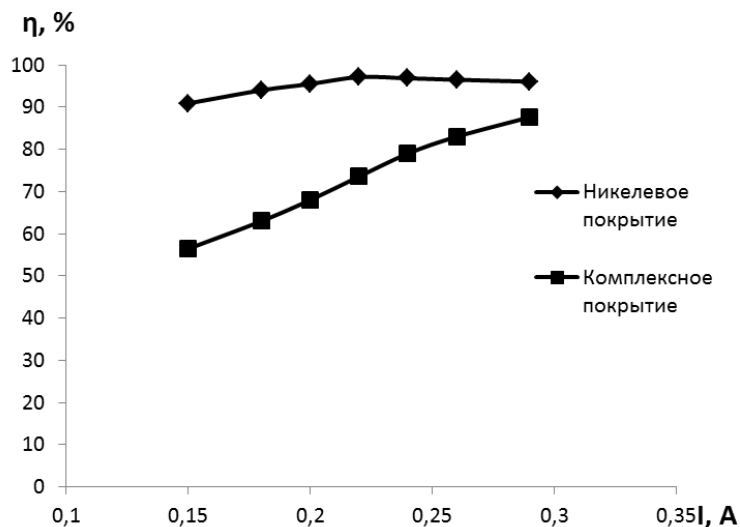


Рис. 1. Зависимость выхода никеля по току от величины силы тока

На основании данных рисунка можно сказать, что в данном случае, наиболее эффективно процесс никелирования протекает на чистой стальной поверхности. Возможно, что худшие результаты на медной поверхности связаны с недостаточной ее сформированностью и равномерностью.

Список использованной литературы

1. Янин Е.П. Коррозия как источник загрязнения окружающей среды. – М.: НП «АРСО», 2020. – 112 с.
2. Ямпольский А.М. Меднение и никелирование. – Л.: Машиностроение, 1977. – 112 с.
3. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – Введ. 1986-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 105 с.

References

1. Yanin E.P. Corrosion as a source of environmental pollution. – М.: NP «ARSO», 2020. – 112 p.
2. Yampol'skij A.M. Copper plating and nickel plating. – М.: Mashinostroenie, 1977. – 112 p.
3. GOST 9.305-84. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production. – 1986-01-01. – М.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2003. – 105 p.

Работа выполнена при поддержке Управления образования и науки Тамбовской области, проект №22-МУ-20 (02).

EFFECT OF LASER TREATMENT OF UNALLOYED STEEL ON THE EFFICIENCY OF BENZOTRIAZOLE AS A CORROSION INHIBITOR IN A NEUTRAL MEDIUM

S.M. Reshetnikov,^{1,2} T.A. Pisareva,^{1*} E.V. Kharanzhevsky,¹ F.Z. Gil'mutdinov² and E.M. Borisova¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Udmurt State University",
Universitetskaya st., 1, bldg. 1, 426034 Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation

²Federal State Budgetary Institution of Science "Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences", Tatiana Baramzina st., 34, 426067
Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation

*E-mail: smr41@mail.ru

Abstract: The effect of laser irradiation on the corrosion-electrochemical behavior of samples made of low-carbon unalloyed steel in borate buffer solution at pH 7.4 was studied. The modes of laser irradiation were determined (laser irradiation power 20 W; pulse frequency 100 kHz; line width of the trajectory of the laser beam 50 nm; scanning speed 350 (sample 2), 200 (sample 3), or 300 (sample 4) mm/s) ensuring the transition of steel to a passive state and a decrease in the overall rate of anodic dissolution of the metal. Laser irradiation of the samples was carried out in the air atmosphere. After laser treatment, some samples were studied in the same solution with addition of benzotriazole as a corrosion inhibitor. This inhibitor was chosen due to the fact that, like other azoles, it can be present in solution in the form of the initial molecules as well as in protonated form. It has been found that the nanoscale phases created by laser treatment decrease the surface oxidation rate under anodic polarization due to facilitation of transition to the passive state and thus favor an increase in the inhibitor efficiency. The results of XPS and microscopic studies show that laser surface treatment results in the formation of various types of adsorption centers. The assumption is substantiated that the adsorption centers after laser irradiation can be represented by various forms of iron oxides, including nonstoichiometric, chemisorbed oxygen, as well as areas of nonoxidized (zero-valent) iron. Depending on the type of adsorption centers, benzotriazole molecules or possible protonation products can be adsorbed with formation of adsorption bonds of various nature.

Keywords: laser treatment, protective layers, corrosion, corrosion inhibitors, benzotriazole.

Introduction

The ability of corrosion inhibitors to be adsorbed on the surface of a metal being protected is one of the factors that determine the inhibitor efficiency. Numerous experimental data (see, e.g., reviews [1–4]) indicate that, as a rule, the relationship between the efficiency of protection is symbiotic to the degree of the metal surface coverage with inhibitors. It is for this reason that the researchers who are developing new individual or mixed inhibitors strive to synthesize compounds capable of creating stable adsorption layers.

On the other hand, it is known that the adsorption of inhibitors on metals can be increased by various surface treatment methods: laser treatment, ion implantation, mechanical deformation of the surface, *etc.* [5–7]. The so-called high-power methods for treating the surface of metals, including laser irradiation [7], should be mentioned specially.

In particular, it was shown [7] that in some cases, laser treatment in pulsed mode creates highly efficient non equilibrium nanoscale layers on the surface, which can differ significantly in adsorption activity and corrosive properties from the original surface.

In view of the above, the purpose of this work was to study the effect of pulsed laser treatment of unalloyed steel on the efficiency of benzotriazole (BTA), an adsorption-type corrosion inhibitor.

Materials and Experimental

Low-carbon unalloyed sheet steel st-08 (as delivered) was selected as the metal material for laser treatment in various modes. Plates sized 10×10×2 mm were cut from the steel sheet. They were cleaned with fine sandpaper P-900 and degreased with ethanol. The current conductors for connection to a potentiostat were made as insulated wires that were soldered to the back (not working) sides of samples for electrochemical studies. The non-working side and edges of the samples were coated with an insulating varnish.

Some of the samples underwent laser treatment with an LDesigner F1 fiber-optic ytterbium pulsed laser. The radiation wavelength was 1.065 μm and the rated power was 40 W. The speed of the scanning laser beam in the treatment zone and the pulse frequency were varied. The samples were treated in the air.

Electrochemical corrosion studies were performed in potentiodynamic mode using an IPC-Pro L potentiostat. The potential sweep rate was 2 mV/s. A borate buffer solution (BBS) with pH 7.4 was used as the background electrolyte. Solutions were prepared from reagents of no worse than “chemically pure” grade and distilled water. The experiments were performed with natural aeration of solutions at a temperature of $20\pm 2^\circ\text{C}$. A three-electrode cell with divided cathode and anode spaces was used, with a saturated silver chloride reference electrode and a platinum auxiliary electrode. The potentials in the text and figures are given with respect to the silver chloride reference electrode.

After immersing the electrodes in the electrolyte solution, a cathodic potential of $E=-1000$ mV was set, then anodic polarization was started up to a potential of $E=1200$ mV. This technique resulted in some cathodic training of the sample, which subsequently ensured that conditionally active (pre-passive) dissolution of the electrode was observed with good reproducibility.

The BTA inhibitor was added to the BBS as a concentrate. The experiments were carried out at BTA concentrations from 0.1 to 2 g/L.

Some laser-treated samples were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A SPECS electron spectrometer was used. The main attention was paid to the state of iron on the surface and in the depth of the surface layer. For this purpose, the surface was etched with argon ions with an energy of 0.9 keV at a current density of $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The etching rate was ~ 1 nm per minute. An Olympus GZ metallographic microscope was also used to characterize the samples.

Results and Discussion

Figure 1 shows the anodic polarization curves of laser-treated electrodes and the electrode in the initial state for comparison. One can see that the laser treatment modes used reduce the dissolution currents of steel, both in the pre-passive (conditionally active) region and in the passive region. It should be noted that, as shown in [6, 7], laser surface treatment of unalloyed steel can either increase the corrosion resistance of the metal or reduce it. An increase in the corrosion resistance is most commonly attributed to the fact that laser treatment facilitates the transition of the metal to the passive state. On treatment in the air, nanoscale oxide layers are formed on the surface, owing to which the surface passes to the passive state more readily. At the same time, if laser treatment is carried out in relatively severe modes that promote the formation of relatively thick oxide layers (up to $1 \mu\text{m}$), the initial passivation period is replaced by the violation of the continuity of thick oxide layers and an increase in the anodic current due to repassivation. The latter can be attributed to the defectiveness of the resulting macro layers. The laser setup used allowed us to vary the treatment modes in a wide range.

In view of the above, some optimal modes were chosen to study the effect of laser treatment. These modes made it possible to obtain oxide layers with different protection efficiency. The modes of the treatment pulses can be characterized by the following parameters: power of laser irradiation 20 W; pulse frequency 100 kHz; width of the line of the laser beam trajectory 50 nm; the scanning rate was 350 (sample 2), 200 (sample 3), or 300 mm/s (sample 4). The sample in the original state, *i.e.*, without laser treatment, will hereinafter be referred to as sample 1. The same numbers will indicate the laser treatment modes.

As noted above, it follows from Figure 1 that the laser treatment modes used in this study promote the transition of samples to the passive state. In fact, in a relatively mild mode 2 that is characterized, other things being equal, by a high scanning rate, the maximum current in the region of conditionally active dissolution decreases from $98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (sample 1) to $52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (sample 2). A decrease in the current is also observed in the passive region. In the modes with a lower scanning rate where thicker and more continuous surface layers are formed, the samples no longer have a region of conditionally active dissolution but manifest anodic currents of $15\text{--}20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ that are characteristic of the passive state.

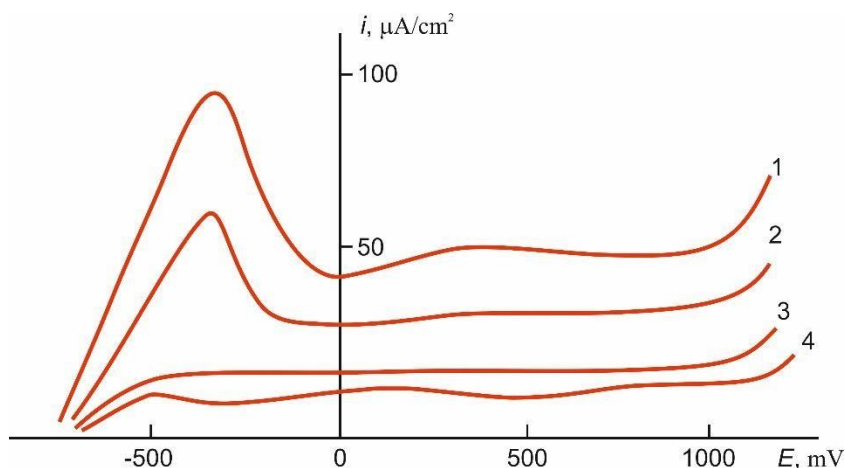


Figure 1. Anodic potentiodynamic curves for the polarization of steel st-08 in borate buffer solution at pH 7.4: 1 – sample 1 (without laser treatment); 2 – sample 2 (laser treatment in mode 2); 3 – the same in mode 3; 4 – the same in mode 4.

Figure 2 shows the XPS spectra of the surface of sample 3 as an example. As noted above, the surface layer was etched with argon ions in order to study the distribution of the concentrations of elements over depth. The X-ray photoelectron spectra (XPS) of all the samples were obtained by excitation with MgK α irradiation (1253.6 eV). The vacuum in the spectrometer chamber was 10^{-6} Pa. The resolution (width at half maximum) on the Au 4f $_{7/2}$ line was 1.2 eV. The relative error in determining the concentration of elements was 5% of the measured value (at medium concentrations). The accuracy of binding energy measurement was determined by the scanning step of 0.1 eV. It follows from Figure 2 that at a depth of 30 nm, iron mainly exists in non-oxidized state.

Based on the data on the composition of the surface layer for sample 3 and for the other samples, the ratios of atomic concentrations [Fe]/[O] in the laser-treated layer were calculated. To sum up these calculations, it can be believed that Fe(+2) and Fe(+3) stoichiometric oxides, non-stoichiometric oxides depleted in oxygen, as well as adsorbed (chemisorbed) oxygen are present on the surface at depths up to 10–20 nm.

As mentioned above, surface images of laser-treated samples were obtained using an Olympus GZ metallographic microscope. These images of samples treated in mode 3 are shown in Figure 3. One can see that the sample surface consists of regularly alternating dark bands (the surface layer where iron is predominantly oxidized) and light bands - depressions where iron is predominantly in zero-valent state. These stripes correspond to the trajectory of the laser beam during surface treatment. Note that in the XPS study, the signals that are obtained correspond to a certain averaged surface area that can contain nanoscale irregularities. For this reason, etching surface layers with argon ions during an XPS study provides information not only on the composition of deep layers but also on the composition of depressions corresponding to the given etching depth. In other words, in this particular case, zero-valent iron is formed both at the depth of the surface layer and in relief depressions. Thus, laser treatment creates two types of adsorption centers on the surface of samples, namely, areas of oxide forms of iron and areas of zero-valent iron. Taking into account the presence of chemisorbed oxygen, it may be assumed that the creation of various forms of adsorption centers on the surface of the samples can favor the adsorption of the BTA inhibitor.

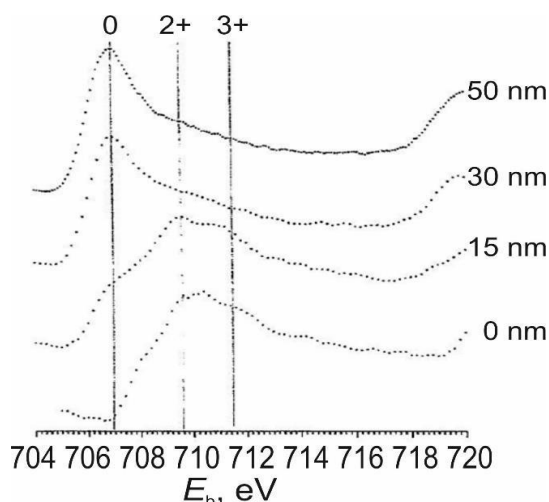


Figure 2. Fe $2p_{3/2}$ X-ray electron spectra of sample 3. Layer-by-layer etching with 0.9 keV argon ions. The numbers at the vertical lines correspond to the oxidation state of iron and the depth of the analyzed layer.

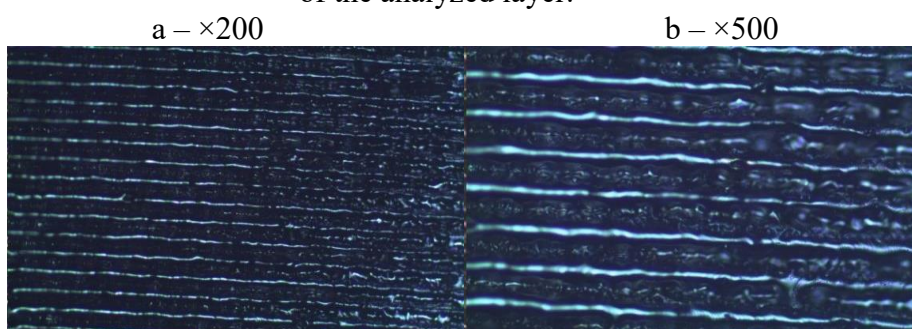


Figure 3. Electrode surface after laser treatment in mode 3.

Figure 4 shows the anodic potentiodynamic curves obtained during polarization of steel samples after laser treatment in the background solution and in a solution containing various BTA concentrations. Curves 1–4 were obtained during polarization of samples treated in mode 2. One can see that the presence of BTA (curves 2–4) additionally favors a decrease in the rate of the anodic process both at potentials of conditionally active dissolution and passive dissolution. Comparison of data in Figures 3 and 4 shows that laser treatment increases the efficiency of BTA as a corrosion inhibitor. It should be noted that, according to [8], nano-sized surface elements have a higher surface energy, which enhances their adsorption properties.

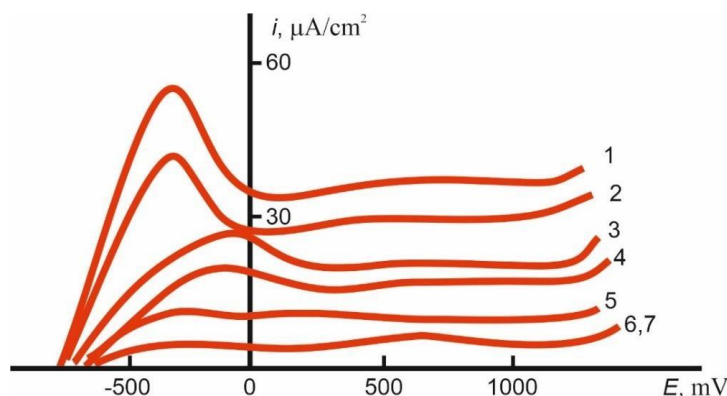


Figure 4. Anodic potentiodynamic curves during polarization of st-08 steel samples in borate buffer solution at pH 7.4 after laser treatment with addition of the BTA inhibitor (g/l): 1 – sample 2, without an inhibitor; 2 – sample 1, 1 g/l BTA; 3 – sample 2, 0.1 g/l; 4 – sample 2, 1 g/l; 5 – sample 2, 2 g/l; 6, 7 – sample 3, sample 4, 1 g/l.

As noted above (Figure 1), samples treated in modes 3 and 4 show very low dissolution rates and no conditional active dissolution region, *i.e.*, they are already in the passive state after laser treatment. However, addition of the inhibitor further decreases the anodic dissolution rate. Thus, one can see that preliminary laser treatment increases the efficiency of BTA inhibitor both in the active and passive dissolution regions.

Note that BTA and other azoles have long been known as corrosion inhibitors [9]. In recent years, studies carried out at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences elucidated the mechanisms of adsorption and inhibitory action of this class of compounds [3, 10–12]. First of all, it should be noted that BTA can undergo protonation in aqueous solutions to give a surface-active cation [13]. The degree of protonation increases with an increase in the medium acidity. However, cationic forms of BTA can be formed even in neutral media. Thus, both protonated BTA molecules and molecules in the initial, non-protonated state can act as inhibitors.

In this case, as assumed previously, the adsorption sites on steel surface after laser treatment will include oxides (hydroxides) of iron(+2) and iron(+3), nonstoichiometric oxides, and chemisorbed oxygen. According to XPS, areas of non-oxidized iron also exist. In accordance with [10–12], the adsorption of BTA on a surface containing oxidized metal cations is accompanied by the formation of coordination surface compounds. In particular, this is confirmed by the chemical shift of the N1s spectrum of adsorbed BTA in comparison with the initial XP spectra of free BTA [10]. A peak corresponding to the binding energy of quaternized nitrogen after BTA protonation is clearly recorded in the XP spectra of BTA adsorbed on steel in acid media, which indicates the physical nature of adsorption [11, 12].

Moreover, one has to take into account the possibility of specific adsorption of BTA molecules on the sites containing zero-valent iron with participation of the lone electron pairs of nitrogen atoms.

Thus, it can be believed that laser treatment of unalloyed steel creates additional adsorption centers, thus enhancing the adsorption of BTA and increasing its protective efficiency.

Conclusion

Short-pulse laser treatment of unalloyed low-carbon steel (st-08) in the air results in the synthesis of nanosized surface structures in the form of stoichiometric and nonstoichiometric iron oxides as well as adsorbed oxygen. At the same time, as shown by XPS analysis, non-oxidized iron exists at depths more than 15–20 nm. As a result of laser treatment, the corrosion resistance of the test samples in borate buffer solution at pH 7.4 increases.

The study of the corrosion-electrochemical behavior of steel samples in the initial state and after laser treatment with addition of BTA as a corrosion inhibitor to the borate solution showed that laser treatment enhances the protective effect of the inhibitor.

The assumption was made that as a result of laser treatment, the nature of the adsorption centers on the steel surface changes, which enhances the adsorption of BTA and increases its protective effect as a corrosion inhibitor.

Acknowledgements

The spectral and metallographic studies were performed using the equipment of the Center for Collective Use of the Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

References

1. Yu.I. Kuznetsov, *Sovremennoe sostoyanie teorii ingibirovaniya korrozii* (The current state of corrosion inhibition theory), *Zashch. Met. (Protection of Metals)*, 2002, **38**, no. 2, 122–131 (in Russian).
2. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitions of Corrosion of Metals*, N.-J.-L, Plenum Press, 1996, 283.
3. Yu.I. Kuznetsov and L.P. Kazansky, Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, no. 3, 219–232.
4. S.M. Reshetnikov, *Ingibitorny kislotoi korrozii metallov (Inhibitors of acid corrosion of metals)*, Leningrad, Khimiya, 1986, 144 (in Russian).

5. O.V. Kasparova and Ya.M. Kolotyrykin, Vliyanie defektov kristallicheskoj reshetki na korrozionno-elektrokhimicheskoe povedenie metallov i splavov (Effect of crystal lattice defects on the corrosion-electrochemical behavior of metals and alloys), *Itoги Nauki i Tekh., Ser.: Korroz. Zashch. Korroz. (Advances in Science and Technology, Ser.: Corrosion and Corrosion Protection)*, Moscow, VINITI, 1981, **8**, 51–101 (in Russian).
6. V.I. Kolotyrykin, V.M. Knyazheva and L.A. Yanov, Vysokoenergeticheskie sposoby obrabotki poverkhnosti dlya zashchity metallov ot korrozii (High-power surface treatment methods for corrosion protection of metals), *Itoги Nauki i Tekh., Ser.: Korroz. Zashch. Korroz. (Advances in Science and Technology, Ser.: Corrosion and Corrosion Protection)*, Moscow, VINITI, 1986, **12**, 185–259 (in Russian).
7. S.M. Reshetnikov, E.V. Kharanzhevskii and E.E. Sadiokov, *Povyshenie korrozionnoi stoikosti metallicheskih materialov pri lazernoi obrabotke (Enhancing the corrosion resistance of metal materials upon laser treatment)*, Izhevsk, “Udmurtskii universitet” Publishing House, 2016, 116 (in Russian).
8. I.P. Suzdalev, *Nanotekhnologii: fiziko-khimiya nanoklastero, nanostruktur i nanomaterialov (Nanotechnologies: physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials)*, Moscow, “Librokom” Book House, 2009, 592 (in Russian).
9. A.I. Altsybeeva and S.Z. Levin, *Ingibitory korrozii metallov (Metal corrosion inhibitors)*, 1968, Leningrad, Khimiya, 262 (in Russian).
10. N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva, M.A. Petrunin, A.A. Rybkina, T.A. Yurasova, A.I. Marshakov and R.Kh. Zalavutdinov, Localized dissolution of carbon steel used for pipelines under constant cathodic polarization conditions. Initial stages of defect formation, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 683–696. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-14)
11. Ya.G. Avdeev, D.S. Kuznetsov, M.V. Tyurina, A.Yu. Luchkin and M.A. Chekulaev, Protection of chromium-nickel steel in hydrochloric acid solution by a substituted triazole, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 1, 1–14. doi: [10.17675/2305-68942015-4-1-001-014](https://doi.org/10.17675/2305-68942015-4-1-001-014)
12. Ya.G. Avdeev, D.S. Kuznetsov, M.V. Tyurina and M.A. Chekulaev, Protection of nickel-chromium steel in sulfuric acid solution by a substituted triazole, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 2, 146–161. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-1-146-161](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-146-161)
13. V.I. Ivanskii, *Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii (Chemistry of heterocyclic compounds)*, Moscow, Vysshaya shkola, 1978, 236 (in Russian)

УДК 620.193
ББК 34.66

**БЕНЗОТРИАЗОЛ И МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛ КАК ИНГИБИРУЮЩИЕ
ДОБАВКИ В МИНЕРАЛЬНОЕ МАСЛО
BENZOTRIAZOLE AND MERCAPTOBENZOTHIAZOLE AS INHIBITING
ADDITIVES TO MINERAL OIL**

Решетников С.М.^{1,2}, Шабанова И.Н.¹, Наймушина Е.А.^{1,3}, Теребова Н.С.¹, Холзаков А.В.¹
Reshetnikov S.M.^{1,2}, Shabanova I.N.¹, Naimushina E.A.^{1,3}, Terebova N.S.¹, Kholzakov A.V.¹

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН (Россия, Ижевск),

²Удмуртский государственный университет (Россия, Ижевск),

³Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (Россия, Ижевск)

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Izhevsk, Russian Federation),

²Udmurt State University (Izhevsk, Russian Federation),

³Kalashnikov Izhevsk State Technical University (Izhevsk, Russian Federation)

Аннотация: Показана принципиальная возможность создания минерально-масляных защитных композиций с использованием в качестве ингибирующих присадок хорошо известных и доступных ингибиторов коррозии для водных сред 1,2,3-бензотриазола (БТА) и меркаптобензотиазола (МБТА). Защитное действие таких композиций изучено с помощью коррозиметра Монитор в коррозионной среде, имитирующей конденсат влаги промышленных городов. Показано, что защитное действие минерально-масляных композиций при содержании ингибирующих добавок БТА и МБТА в концентрации 1-5% масс проявляется в полной мере только после прогрева до 50-150 °С слоя композиции, нанесенного на нелегированную сталь. Исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии показало, что в ходе такого нагрева (термохимической активации) происходит образование хемосорбционных связей атомов железа с атомами азота молекул БТА и атомами азота и серы молекул МБТА. Именно в результате такого взаимодействия атомов ингибиторов с атомами железа поверхности стали, инициированного термохимической активацией, и происходит образование плотного защитного слоя. Определение массы образцов до и после нанесения слоя масляной композиции позволило рассчитать толщину покрытия, которая оказалась в пределах 100 нм, что позволит при применении исследованных композиций для консервации изделий точной механики при межоперационной защите избежать стадию расконсервации.

Abstract: The principal feasibility of developing protective mineral oil formulations using inhibitive additives such as 1,2,3-benzotriazole (BTA) and mercaptobenzothiazole (MBTA), well-known and available corrosion inhibitors in aqueous media, has been shown. The protective effect of these formulations was studied using a Monicor corrosimeter in a corrosive medium that simulates the condensed moisture in industrial cities. The protective effect of mineral oil formulations containing 1–5 mass% of BTA and MBTA is only exhibited in full if the layer of the formulation applied onto non-alloy steel is heated to 50–150°C. XPS studies have shown that chemisorption bonds of iron atoms with nitrogen atoms in the BTA molecule and nitrogen and sulfur atoms in the MBTA molecule are formed upon such heating (thermochemical activation). It is due to this interaction of inhibitor atoms with iron atoms on the surface of steel, which is initiated by thermochemical activation, that a dense protective layer is formed. Having measured the masses of the samples prior to and after application of the layer, we calculated the coating thickness. It proved to be ca. 100 nm, which would allow one to skip the depreservation stage after inter-operation protection of fine-mechanic equipment if the formulations studied are used.

Ключевые слова: рентгеноэлектронная спектроскопия (XPS), коррозиметр, защитный противокоррозионный слой, ингибиторы коррозии меркаптобензотиазол (МБТА), бензотриазол (БТА).

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), corrosimeter, protective anticorrosion layer, corrosion inhibitors, mercaptobenzothiazole (MBTA), benzotriazole (BTA).

В последнее время в литературе уделяется большое внимание изучению свойств ингибиторов коррозии на основе азолов [1-3]. Наиболее подробно исследуются 1,2,3-бензотриазол (БТА) и меркаптобензотиазол (МБТА). Эти ингибиторы выпускаются в

промышленных масштабах и показали свою эффективность, как в кислых, так и в нейтральных коррозионных средах.

Имеются сведения о спектрах РФЭС данных ингибиторов на поверхности железа. Показано, в частности, образование связи атомов железа с атомами азота триазолов, что может свидетельствовать о хемосорбции ингибиторов [4]. В то же время исследование образцов железа, предварительно обработанных лазерным облучением в разных режимах [5], показано, что достаточно плотные и толстые слои адсорбированного кислорода, которые можно рассматривать как технологические поверхностные оксиды железа, могут ухудшать условия адсорбции БТА и уменьшать его ингибиторную эффективность.

Следует отметить, что введение БТА в покрытие на основе лакокрасочных материалов [6] привело к достаточно высокому росту эффективности БТА как ингибитора. Вероятно, это связано с тем, что при таком способе ингибирования, когда поверхность железа не имеет контакта с водной средой и на ней не образуется сплошной оксидный (гидроксидный) слой, улучшаются условия адсорбции частиц БТА. Исходя из этого, нам представлялось возможным использовать ингибиторы класса азолов, в частности, БТА и МБТА в качестве ингибирующих присадок, вводимых в нефтяные масла для повышения их защитных свойств.

Целью работы было изучение защитных свойств масляных композиций с использованием в качестве антикоррозионных присадок БТА и МБТА, а также изучение межатомного взаимодействия молекул присадок с поверхностью защищаемого металла.

В качестве модельной масляной основы было выбрано вакуумное масло ВМ-1С по ТУ 38.1011187-88. В указанное масло вводили от 1 до 5% масс исследованных ингибиторов. Введение добавок ингибиторов БТА и МБТА в изученных пределах 1-5% масс не меняет вязкость масла, т.е. можно полагать, что толщина масляного слоя сохраняется той же, что и при нанесении масла без добавок.

По увеличению массы образца с учетом плотности масла и равномерного распределения его по поверхности образца была рассчитана толщина масляного слоя, которая составила 0.1 мкм, т.е. 100 нм.

Защитное действие таких композиций исследовалось с помощью коррозиметра Монитор в коррозионной среде, имитирующей конденсат влаги промышленных городов.

При изучении защитных покрытий, в том числе на основе минеральных масел, результаты измерения на коррозиметре лишь формально могут быть оценены в единицах скорости коррозии (мм/год, г/м²час). Это связано с тем, что в присутствии минерально-масляных слоев тафелевские участки, особенно на катодных кривых, практически отсутствуют [7]. В связи с этим при измерениях мы использовали прием, при котором скорость коррозии исходных образцов без какого-либо покрытия принималась за единицу, все далее полученные данные относились к этому значению.

Образцы, смонтированные в датчик коррозиметра, погружались в раствор. Измерения скорости коррозии ($V_{отн}$) проводили в течение двух часов. За это время скорость коррозии достигала постоянного значения. Это значение и приведено в таблице. В таблице также показан коэффициент снижения скорости коррозии (γ) образцов, имеющих защитный масляный слой с добавками ингибиторов. Коэффициент снижения скорости коррозии рассчитывался по формуле $\gamma = V_0/V_i$, где V_0 – скорость коррозии образца без защитного слоя, V_i – скорость коррозии образца с защитным слоем.

Можно видеть, что при комнатной температуре масло без добавок ингибитора обладает слабыми защитными свойствами, что неоднократно отмечалось в литературе [7]. Введение ингибиторов БТА и МБТА заметно снижает скорость коррозии образцов.

Ранее нами было показано [8], что нагревание образцов с нанесенным защитным слоем, в состав которого входит маслорастворимый ингибитор, существенно повышает защитные свойства. Это связано с тем, что нагревание активирует частицы ингибитора и улучшает возможность образования адсорбционных связей. Такую термообработку мы назвали термохимической активацией.

Таблица. Скорость коррозии образцов с защитным масляным слоем с добавлением ингибиторов и без добавления ингибиторов и коэффициент торможения коррозии.

Образец	Ингибитор	Условная (относительная) скорость коррозии ($V_{отн}$), коэффициент торможения коррозии (γ)							
		Термохимическая активация							
		20 °С		50 °С		100 °С		150 °С	
		$V_{отн}$	γ	$V_{отн}$	γ	$V_{отн}$	γ	$V_{отн}$	γ
00	Нет	1	1	0.98	1.02	0.91	1.10	0.95	1.05
0	масло	0.92	1.09	0.89	1.12	0.90	1.11	0.90	1.11
1	БТА	0.68	1.47	0.28	3.57	0.1	10.00	0.12	8.33
	МБТА	0.63	1.59	0.23	4.35	0.08	12.50	0.04	25.00
3	БТА	0.61	1.64	0.22	4.55	0.08	12.50	0.08	12.50
	МБТА	0.59	1.89	0.20	5.00	0.06	16.67	0.08	12.50
5	БТА	0.60	1.67	0.22	4.55	0.08	12.50	0.09	11.11
	МБТА	0.58	1.72	0.20	5.00	0.06	16.67	0.03	33.33

00- сталь без нанесенного слоя

0 – сталь покрыта маслом ВМ-1С

1- сталь покрыта 1% раствором ингибиторов в масле

3- сталь покрыта 3% раствором ингибиторов в масле

5- сталь покрыта 5% раствором ингибиторов в масле

Из таблицы можно видеть, что нагревание образцов, как без масляного слоя, так и со слоем масляного покрытия без ингибиторов, лишь несколько снижает измеряемую скорость коррозии.

Одновременно с этим отметим, что нагревание до 50 и 100 °С существенно повышает эффективность ингибиторов.

В тоже время, при нагреве до 150°С несколько снижается эффективность БТА. Не исключено, что это связано с возможностью сублимации частиц БТА.

Отметим, что нагревание образцов с нанесенным слоем масла в присутствии БТА и МБТА наиболее эффективно снижает скорость коррозии образцов при термохимической активации 100 °С. Можно отметить также, что увеличение концентрации ингибиторов с 3 до 5% масс. мало сказывается на защитной эффективности образующегося слоя. В связи с этим можно считать, что оптимальной концентрацией ингибиторов в условиях нашего эксперимента является концентрация 3% масс. при термохимической активации не более 100 °С.

Согласно [7] выпускаемые в промышленных масштабах защитные смазки на основе нефтяных масел могут содержать комплекс из нескольких ингибиторов при общей их концентрации в масляной основе до 25% масс.

В связи с этим можно отметить определенные преимущества испытываемой композиции, для которой характерна достаточно низкая концентрация вводимых присадок.

С целью изучения межатомного взаимодействия молекул присадок с поверхностью защищаемого металла было проведено рентгеноэлектронное исследование эталонных порошков ингибиторов БТА и МБТА, нанесенных на поверхность железа. Исследования проводились на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с разрешением 10^{-4} , светосилой прибора – 0,085% при возбуждении AlK α линией 1486,5 eV [9].

Положение максимума C1s – спектров БТА и МБТА соответствует связи в углеводородах C-H (285 эВ), карбида обнаружено не было.

Рентгеноэлектронный N1s-спектр БТА (Рис. 1, спектр 1) без нагрева имеет интенсивный максимум с энергией связи 400.6 эВ. При нагреве до температуры 100 °С (Рис. 1, спектр 2) в спектре появляется вторая составляющая с энергией 398.9 эВ, характерная для связи N-Fe и сохраняется составляющая 400.6 эВ, соответствующая связи N-Fe-O. В спектре N1s МБТА в отличие от БТА уже при комнатной температуре присутствуют две составляющие N-Fe и N-Fe-O (Рис. 1, спектр 3). При нагреве до температуры 100 °С (Рис. 1, спектр 4) наблюдается относительный рост составляющей N-Fe (398,9 эВ).

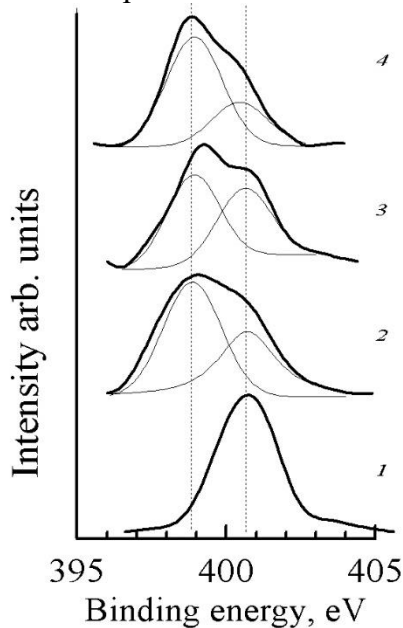


Рис. 1. N1s – рентгеноэлектронные спектры на поверхности железа: БТА без нагрева (спектр 1) и нагрев 100 °С (спектр 2); МБТА без нагрева (спектр 3) и нагрев 100 °С (спектр 4);

Рентгеноэлектронный S2p спектр исходного порошка МБТА без нагрева состоит из двух составляющих, имеет интенсивный максимум 163,4 эВ., соответствующий связи S-Fe-O, и максимум в области 160.8 эВ, характерный для связи S-Fe (Рис. 2, спектр 1). При нагреве до 100 °С растет составляющая S-Fe в области 160.8 эВ (Рис. 2, спектр 2).

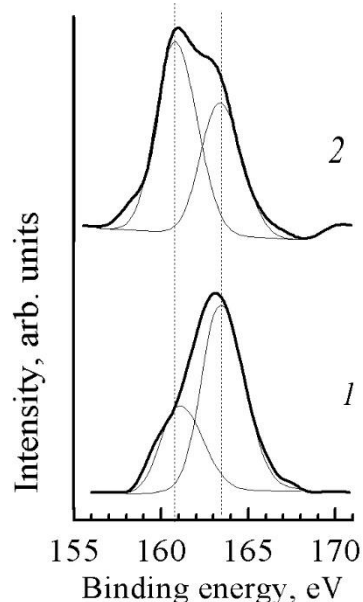


Рис. 2. Рентгеноэлектронные S2p спектры МБТА на поверхности железа: без нагрева (спектр 1) и нагрев 100 °С (спектр 2).

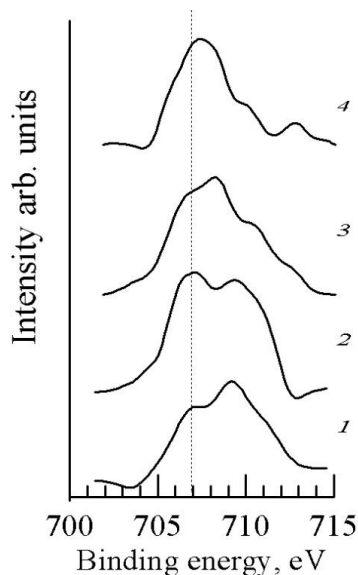


Рис. 3. Fe2p – рентгеноэлектронные спектры на поверхности железа: БТА без нагрева (спектр 1) и нагрев 100 °С (спектр 2); МБТА без нагрева (спектр 3) и нагрев 100 °С (спектр 4);

В спектрах Fe2p БТА и МБТА (Рис. 3, спектры 1, 3) на стали без нагрева, кроме области характерной для оксидов Fe-O_x, присутствует составляющая, соответствующая чистому железу (707 эВ). Это говорит о том, что в поверхностном слое помимо оксидов, имеются и участки неокисленного железа. При нагреве до температуры 100 °С в спектре Fe2p растет составляющая с энергией связи 707 эВ (Рис. 3, спектры 2, 4), характерная для как для чистого железа, так и для ковалентной (донорно-акцепторной связи) железа с азотом Fe-N (БТА) или с серой и азотом Fe-S-N (МБТА). Образование при нагреве ковалентных связей железа с азотом и серой подтверждается появлением (БТА) и ростом (МБТА) в спектрах N1s и S2p составляющих с меньшей энергией связи.

В отсутствии нагрева максимум спектра O1s БТА (Рис. 4., спектр 1) соответствует адсорбированному кислороду, а в спектре O1s МБТА (Рис. 4, спектр 3) имеются две составляющие от оксида железа (530,0 эВ - Fe-O) и адсорбированного кислорода (532,0 эВ - O_{адс}). С нагревом до 100 °С (Рис. 4., спектры 2, 3) и в том, и в другом случае уменьшается вклад адсорбированного кислорода, а составляющая (530,0 эВ) характерная для связи Fe-O проявляется ярче.

Сопоставление рентгеноэлектронных спектров, полученных с поверхности стали, с нанесенными порошками БТА и МБТА указывает на то, что хемосорбционный характер взаимодействия ингибиторов и железа имеется в обоих случаях, но в большей степени выражен для МБТА. Химическое взаимодействие МБТА с железом происходит за счет образования ковалентных (донорно-акцепторных) связей атомов железа с атомами серы и азота, тогда как в БТА ковалентная связь с поверхностью железа осуществляется только за счет атомов азота.

Таким образом, на основании полученных результатов можно считать, что введение в модельную масляную среду ингибиторов коррозии БТА и МБТА, известных как ингибиторы для водных сред, позволит создавать защитные минерально-масляные композиции с тонким, до 100 нм, поверхностным слоем, что не потребует расконсервации изделий после межоперационного хранения.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. регистрации 121030100002-0). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035

Список использованной литературы

1. Kuznetsov Yu.I., Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part III. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminum alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 4, 1142-8c
2. Avdeev Ya.G. and Kuznetsov Yu.I., Inhibitory protection of steels in acid solutions under high-temperature corrosion conditions. A review. Part 3, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 4, 1194-1236.
3. Avdeev Ya.G. and Kuznetsov Yu.I., Inhibitor protection of steel corrosion in acid solutions at high temperatures. A review. Part 2, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 867-902.
4. Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Petrunin M.A., Rybkina A.A., Yurasova T.A., Marshakov A.I. and Zalavutdinov R.Kh., Localized dissolution of carbon steel used for pipelines under constant cathodic polarization conditions. Initial stages of defect formation, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7, no. 4, 683-696
5. Reshetnikov S.M., Pisareva T.A., Kharanzhevsky E.V., Gil'mutdinov F.Z. and Borisova E.M., Effect of laser treatment of unalloyed steel on the efficiency of benzotriazole as a corrosion inhibitor in a neutral medium, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 1113-1120.
6. Гладких Н.А. Ингибирование локального растворения металлов композициями на основе органосилонов, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Специальность 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии», Москва 2020, 16с.
7. Вигдорович В.И., Цыганова Л.Е., Поздняков А.П., Шель Н.В., Научные основы, практика создания и номенклатура антикоррозионных консервационных материалов. Учебное пособие, Тамбов, Тамбовский государственный университет, 2001, 192 с.
8. Shabanova I.N., Reshetnikov S.M., Naimushina E.A. and Terebova N.S., XPS investigation of adsorption protective layers based on industrial inhibited oil, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 903-911.
9. Шабанова И.Н., Добышева Л.В., Варганов Д.В., Карпов В.Г., Ковнер Л.Г., Ключников О.И., Манаков Ю.Г., Махонин Е.А., Хайдаров А.В., Трапезников В.А., Новые автоматизированные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры: спектрометр с технологическими приставками и манипуляторами, спектрометр для исследования расплавов, *Изв. АН СССР. Сер. Физ.*, 1986, т. 50(9), 1677-1682.

References

1. Kuznetsov Yu.I., Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part III. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminum alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 4, 1142–1168.
2. Avdeev Ya.G. and Kuznetsov Yu.I., Inhibitory protection of steels in acid solutions under high-temperature corrosion conditions. A review. Part 3, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 4, 1194–1236.
3. Avdeev Ya.G. and Kuznetsov Yu.I., Inhibitor protection of steel corrosion in acid solutions at high temperatures. A review. Part 2, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 867–902. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-5 *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, 10, no. 3, 924–931 932
4. Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Petrunin M.A., Rybkina A.A., Yurasova T.A., Marshakov A.I. and Zalavutdinov R.Kh., Localized dissolution of carbon steel used for pipelines under constant cathodic polarization conditions. Initial stages of defect formation, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7, no. 4, 683–696.
5. Reshetnikov S.M., Pisareva T.A., Kharanzhevsky E.V., Gil'mutdinov F.Z. and Borisova E.M., Effect of laser treatment of unalloyed steel on the efficiency of benzotriazole as a corrosion inhibitor in a neutral medium, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 1113–1120.
6. Gladkikh N.A., Inhibition of local dissolution of metals by formulations based on organosilanes, Author's abstract of dissertation for the degree of Ph.D. (Chemical Sciences), speciality 05.17.03 – “Technology Electrochemical Processes and Corrosion Protection”, Moscow, 2020, 16 pp. (in Russian).
7. Vigdorovich V.I., Tsyganova L.E., Pozdnyakov A.P. and Shel' N.V., Scientific basis, practice of creation and nomenclature of anticorrosive conservation materials. Tutorial, Tambov, Tambov State University, 2001, 192 pp. (in Russian).
8. Shabanova I.N., Reshetnikov S.M., Naimushina E.A. and Terebova N.S., XPS investigation of adsorption protective layers based on industrial inhibited oil, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 3, 903–911.
9. Shabanova I.N., Dobysheva L.V., Varganov D.V., Karpov V.G., Kovner L.G., Klyushnikov O.I., Manakov Yu.G., Makhonin E.A., Khaidarov A.V. and Trapeznikov V.A., New automated X-ray electron magnetic spectrometers: spectrometer with process attachments and manipulators, spectrometer for the study of melts, *Izv. AN SSSR. Ser. Fiz.*, 1986, 50, no. 9, 1677–1682 (in Russian).

УДК 620.197.3, 621.895
ББК 34.662

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ НОЖНИЦ КАПЕЛЬНОГО ПИТАТЕЛЯ СТЕКЛОФОРМУЮЩИХ МАШИН
RESEARCH OF ANTI-CORROSION PROPERTIES OF LUBRICANT-COOLING COMPOSITIONS FOR BLADES OF SCISSORS OF GLASS-FORMING MACHINES

Пономарев Д.А.^{1,2}, Щербань М.Г.¹, Красновских М.П.^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет (Россия, г. Пермь);

²ООО «НПП СИНТЕЗ» (Россия, г. Пермь)

Аннотация: Получен ряд смазочно-охлаждающих жидкостей для стеклоформирующих машин. Исследованы их антикоррозионные и физико-химические свойства.

Abstract: A number of cutting fluids for glass forming machines have been obtained. Their anti-corrosion and physico-chemical properties have been studied.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающие жидкости, коррозия металла, защитный эффект.

Key words: cutting fluids, metal corrosion, protective effect.

В процессе работы стеклоформирующих машин возникает необходимость охлаждения ножниц, отрезающих капли стекломассы, и защиты их от коррозии. Для этого используются специальные смазки (как правило, водосмешиваемые). Такие смазки обычно содержат минеральные или растительные масла, ингибиторы коррозии, бактерицидные добавки и эмульгаторы, обеспечивающие смешиваемость смазки с водой [1]. Чем эффективнее эмульсия смазки ингибирует коррозию, тем реже возникает необходимость замены ножниц.

ООО "НПП СИНТЕЗ" производит смазку Gelltex-417 [2]. В настоящее время на предприятии ведется работа по модификации этой смазки с целью улучшения ее антикоррозионных свойств, смазывающей способности, снижения рабочей концентрации. Для модификации смазки использованы различные поверхностно-активные вещества и бактерицидные добавки. Целью данной работы является получение композиций на основе Gelltex-417, обладающих повышенными антикоррозионными свойствами и не уступающих зарубежным аналогам. Типы модификаторов, использованных для улучшения состава смазки, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Типы модификаторов, использованных в новых композициях

Композиция (шифр)	Типы модификаторов
1468	Катионные ПАВ, бактерицидные добавки
1469	Катионные ПАВ, бактерицидные добавки
1471-10	Катионные и анионные ПАВ, бактерицидные добавки
1471-17	Катионные и анионные ПАВ, бактерицидные добавки
1472	Катионные и анионные ПАВ, бактерицидные добавки

Важной физико-химической характеристикой водосмешиваемых смазок, позволяющей сделать предположение об их антикоррозионной активности, является поверхностное натяжение. По графику зависимости поверхностного натяжения водной эмульсии смазки от её концентрации можно сделать предположения о существовании в растворе определенных типов мицелл.

На первом этапе методом висящей капли с помощью тензиометра Kruss DSA25E были получены изотермы поверхностного натяжения для смазок Gelltex-417 и Acmos 46-45 (рис.1) [3]. Последняя показывает высокий антикоррозионный эффект и может использоваться в большом диапазоне разбавлений, соответствующем плато на графической зависимости. Эта смазка являлась своеобразным "эталоном", т.е. была поставлена задача приблизить потребительские характеристики разрабатываемых нами композиций к ее характеристикам.

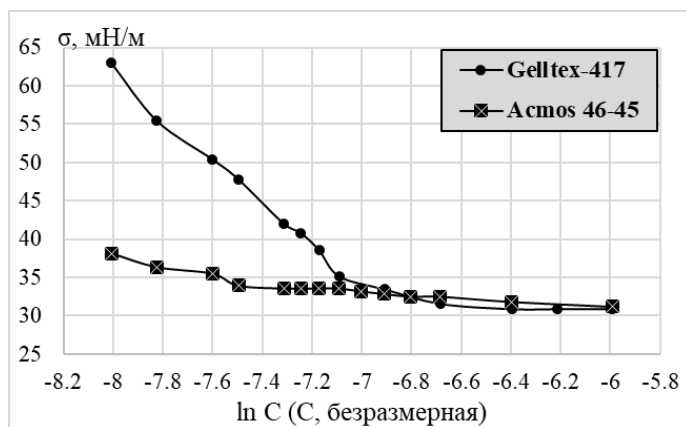


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения для смазок Gelltex-417, Acmos 46-45

Изотермы поверхностного натяжения для двух смазок существенно различаются. Смазка Acmos 46-45 имеет низкое поверхностное натяжение, которое слабо зависит от концентрации в области высоких разбавлений. По всей видимости, именно это обуславливает большой диапазон ее рабочих концентраций, тогда как для Gelltex-417 изотерма имеет классический вид, при этом значения поверхностного натяжения существенно превышали аналогичную характеристику Acmos 46-45 при сопоставимых разбавлениях.

На рисунках 2 и 3 представлены изотермы поверхностного натяжения для пяти новых композиций в сравнении с исходной изотермой для Gelltex-417.

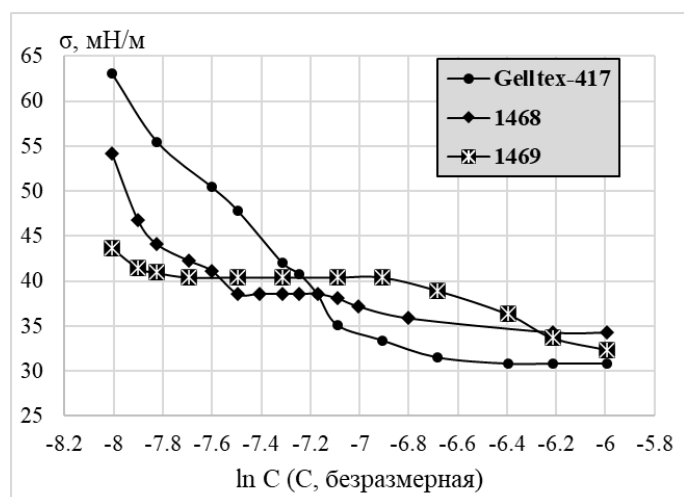


Рис. 2 Изотермы поверхностного натяжения для смазок Gelltex-417, 1468, 1469

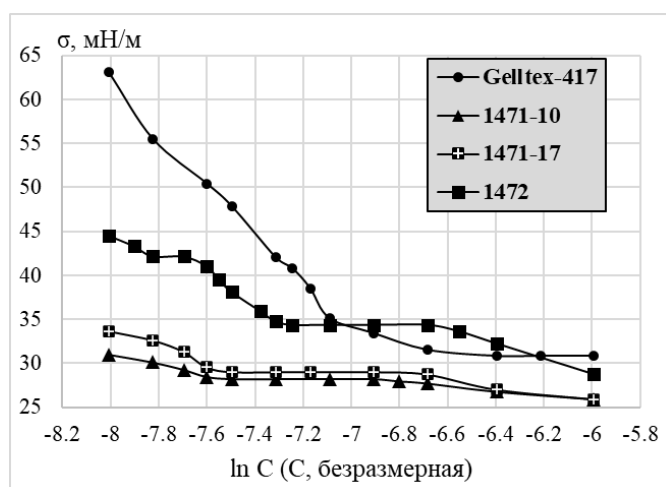


Рис. 3 Изотермы поверхностного натяжения для смазок Gelltex-417, 1471-10, 1471-17, 1472

Заметно, что смазки, содержащие смесь катионных и анионных ПАВов, лучше понижают поверхностное натяжение воды, чем смазки, содержащие в своем составе только катионные ПАВы (1468, 1469). Наиболее ровный характер изотерма поверхностного натяжения имеет для смазок 1471-10, 1471-17. Внешний вид их изотерм поверхностного натяжения близок к виду изотермы поверхностного натяжения для смазки Acmos 46-45.

В таблице 2 представлены границы горизонтальных участков на изотермах поверхностного натяжения смазок. Чем длиннее диапазон горизонтального участка, тем больше возможность варьирования рабочей концентрации смазки. Наибольшую длину горизонтального участка показывают смазки 1469, 1471-10, 1471-17.

Таблица 2. Границы горизонтальных участков на изотермах поверхностного натяжения смазок

Композиция	Границы горизонтального участка на изотерме поверхностного натяжения (разбавление)
Gelltex-417	нет горизонтального участка
Acmos 46-45	1:1800 – 1:1100
1468	1:1800 – 1:1200
1469	1:2200 – 1:1000
1471-10	1:2000 – 1:900
1471-17	1:1800 – 1:800
1472	1:1500 – 1:800

Защитный эффект смазок определялся гравиметрическим способом, согласно ГОСТ 9.506-87 [4] и ГОСТ 9.502-82 [5]. Смазки разбавлялись дистиллированной водой в объемном соотношении 1:1000. В качестве образцов использованы металлические пластины из быстрорежущей стали марки Р6М5. Образцы выдерживались при температуре 70°C в коррозионной среде в течение 24 часов. Массовые показатели коррозии рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \times t}, \quad (1)$$

где K – скорость коррозии ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$), Δm - разность масс образцов до и после испытания, г; S – площадь поверхности образцов, м^2 , t – время выдержки образцов в коррозионной среде, ч.

Защитный эффект смазки определялся по уравнению:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100\%, \quad (2)$$

где K_1 – скорость коррозии в неингибированной среде, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; K_2 – скорость коррозии в присутствии смазки, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Результаты представлены в таблице 3. В ту же таблицу включены значения поверхностного натяжения смазок.

Невысокий защитный эффект составов Gelltex-417 и 1472 обусловлен, скорее всего, низкой устойчивостью их эмульсий. При нагревании они расслаивались, в результате действующие компоненты не контактировали с образцом и не обеспечивали антикоррозионной защиты. Помимо этого, в эмульсии композиции 1472 формировалось значительное количество сгустков, что препятствует её применению в условиях производства, так как такие сгустки могут засорять линии подачи эмульсии.

Таблица 3. Защитный эффект исследуемых смазок

Композиция	Показатель коррозии K, г/(м ² *ч)*10 ⁴	Защитный эффект Z при разбавлении 1:1000, %	Значение σ при разбавлении 1:1000, мН/м
-	12.10	-	-
Gelltex-417	8.69	28.2*	33.4
Асмос 46-45	0.40	96.7	32.8
1468	3.22	73.4	36.5
1469	1.39	88.5	40.4
1471-10	0.12	99.0	28.2
1471-17	0.13	98.9	29.0
1472	3.59	70.3*	34.4

* - эмульсия расслаивается при нагревании, поэтому значение защитного эффекта может быть заниженным

Наиболее высокий антикоррозионный эффект показали композиции 1471-10, 1471-17, а также 1469. Данные составы хорошо смешиваются с водой, эмульсии характеризуются достаточной устойчивостью и демонстрируют высокий защитный эффект в ходе гравиметрических испытаний. Кроме того, смазки 1471-10 и 1471-17 наиболее эффективно понижают поверхностное натяжение воды, что, возможно, говорит о лучшей смазывающей способности [6].

Выводы:

1. Модификация состава смазки Gelltex-417 катионными и анионными ПАВами приводит к улучшению ее поверхностно-активных и антикоррозионных свойств в более широком интервале концентраций. Это связано с высокой эмульгирующей способностью и ингибирующими свойствами добавляемых ПАВ.

Список использованной литературы

1. Кирейнов А.В., Есов В.Б. Современные тенденции применения смазочно-охлаждающих технологических средств при лезвийной обработке труднообрабатываемых материалов // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. №2 (62). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-tendentsii-primeneniya-smazочно-ohlazhdayuschih-tehnologicheskikh-sredstv-pri-lezviynoy-obrabotke-trudnoobrabatyvaemyh> (дата обращения: 26.07.2021).
2. [Электронный ресурс] URL: <https://nppsintez.com/produkty/produkty-dlya-steklotarnoj-promyshlennosti/smazka-dlya-lezviy-nozhnic-gelltex-417> Дата обращения: 26.07.2021
3. [Электронный ресурс] URL: <https://supl.biz/acmos-46-45-smazka-dlya-nozhnits-pitatelya-tehnich-r9635116/> Дата обращения: 26.07.2021
4. ГОСТ 9.506-87 – 1988. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности М.: Издательство стандартов, 1993. 16 с.
5. ГОСТ 9.502-82 – 1984 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов для водных систем М.: Издательство стандартов, 1993. 17 с.
6. Калмыков В. В. и др. Исследование зависимости смазываемости конструкционных материалов от величины поверхностного натяжения масел //Современные наукоемкие технологии. – 2017. – №. 6. – С. 47-51.

УДК 620.193

ББК 34.66

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ZN ПОКРЫТИЯ ИЗ КИСЛЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ ПОВЕРХНОСТИ
СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ
ELECTRIC DEPOSIT OF A PROTECTIVE ZN COATING OF ACID
ELECTROLYTES WITH PRE-TREATMENT OF THE STEEL BASE SURFACE IN
POTENTIOSTATIC MODE**

Панкратов И.С.^{1,2}, Почкина С.Ю.², Ялымова Т.Ю.², Соловьева Н.Д.²
Pankratov I.S.^{1,2}, Pochkina S.Yu.², Yalymova T.Yu.², Solovieva N.D.²

¹ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (Россия, г.Саратов)

² Энгельсский технологический институт (Россия, г.Саратов)

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Russia, Saratov)

² Engels Institute of Technology (Russia, Saratov)

Аннотация: В данной статье представлена информация о влиянии дофазового осаждения цинка на поверхность стального электрода на свойства получаемого покрытия. Исследования проводились в двух составах кислых электролитов. Представлены потенциостатические кривые дофазового осаждения и дальнейшего осаждения при -1,2 В, массовое содержание цинка на поверхности после дофазового осаждения (с использованием рентгенофлуоресцентного анализа), значения коррозионной стойкости. Статья представляет интерес для исследователей в области электрохимии, занимающихся коррозионной защитой и получением защитных покрытий.

Annotation: This article provides information on the effect of pre-phase zinc deposition on the surface of a steel electrode on the properties of the resulting coating. The studies were carried out in two compositions of acidic electrolytes. Potentiostatic curves of pre-phase deposition and further deposition at 1.2 V, the mass content of zinc on the surface after pre-phase deposition (using X-ray fluorescence analysis), and the values of corrosion resistance are presented. The article is of interest to researchers in the field of electrochemistry dealing with corrosion protection and production of protective coatings.

Ключевые слова: цинкование, дофазовое осаждение, рентгенофлуоресцентный анализ, *потенциостатические кривые, защитные покрытия.*

Key words: zinc plating, pre-phase deposition, X-ray fluorescence analysis, potentiostatic curves, protective coatings.

Введение

Цинкование – один из наиболее распространенных гальванических процессов, используемый для обеспечения защиты стальных изделий от коррозионного разрушения [1-4]. Однако ряд свойственных ему недостатков, таких как недостаточно высокая скорость осаждения цинка, необходимость последующего хроматирования или хромитирования цинкового покрытия для повышения защитной способности, вызывают неослабевающий интерес к изучению кинетических закономерностей цинкования, совершенствованию технологического процесса. Одним из направлений повышения эффективности гальванического процесса и качества формирующегося покрытия является модифицирование поверхностного слоя стального изделия на стадии предварительной обработки. Кратковременная предварительная потенциостатическая обработка стального изделия в режиме дофазового осаждения (ДФО) металла приводит к его включению в поверхностные слои, изменяет скорость последующего осаждения металла и скорость выделения водорода, изменяет структуру и свойства формирующегося покрытия [5,6].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния предварительной потенциостатической обработки стали в режиме ДФО на коррозионную стойкость цинкового покрытия, электроосаждаемого из кислого электролита.

Методика эксперимента

Предварительная обработка стальной поверхности в потенциостатическом режиме дофазового осаждения (ДФО) и последующее осаждение цинкового покрытия толщиной 15 мкм проводилась из кислых электролитов составов:

- $ZnSO_4$ – 310 г/л, Na_2SO_4 – 33 г/л, $Al_2(SO_4)_3$ – 30 г/л, pH = 3 (электролит 1) [1],
- $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ - 95 г/л, KCl - 190 г/л, H_3BO_3 - 20 г/л, pH = 4 (электролит 2) [7].

В качестве катодов использовалась сталь Ст3. Рабочая поверхность составляла 1 см², нерабочая часть электрода изолировалась кислотостойким лаком. Анодом служил цинк марки ЦО. Потенциал электрода измерялся относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

С целью определения потенциала поляризации стального электрода для его предварительной обработки в режиме ДФО в электролитах цинкования, проводилось измерение равновесного потенциала E_p цинкового электрода (ЦО) в электролитах изучаемого состава.

На основании 5 параллельных замеров потенциала Zn установлено, что в электролите 1 E_p составляет -0,927 В, в электролите 2 – $E_p = -0,951$ В. Нарастивание слоя цинка на предварительно обработанной поверхности проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале -1,2 В.

Предварительная обработка поверхности стали в режиме ДФО и электроосаждение Zn покрытия проводилось на потенциостате марки Elins P-8S при температуре 20±2 °С. Количество цинка в предварительно обработанной поверхности определялось рентгенофлуоресцентным методом с помощью X-MET 7500. Сравнительная оценка коррозионной стойкости получаемых покрытий определялась по области пассивного состояния путем снятия потенциодинамической кривой в 3% NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с.

Результаты и обсуждение

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа получено массовое содержание цинка на поверхности электрода после дофазового осаждения. Осаждение производилось в течение 1, 3, 5 и 7 минут. Результаты представлены в таблице 1:

Таблица 1. Массовое содержание цинка в поверхностном слое стали после ДФО в потенциостатическом режиме в электролитах, изучаемых составов

	1 минута		3 минуты		5 минут		7 минут	
	1 эл-т	2 эл-т	1 эл-т	2 эл-т	1 эл-т	2 эл-т	1 эл-т	2 эл-т
Исходный образец	0,00± 0,000	0,00± 0,000	0,00± 0,000	0,08± 0,017	0,15± 0,027	0,21± 0,036	0,00± 0,000	0,00± 0,000
Образец после ДФО	0,65± 0,052	0,42± 0,040	0,41± 0,040	0,38± 0,034	0,10± 0,024	0,96± 0,058	0,35± 0,036	0,51± 0,043

Из таблицы видно, что осаждение на стальную подложку происходит из электролитов и первого, и второго состава. Количество осажденного цинка на поверхности стали неоднозначно зависит от времени осаждения: для первого состава электролита большее содержание цинка наблюдается при ДФО в течение одной и трех минут, для второго состава – при более длительной поляризации. Это можно объяснить тем, что осаждение при потенциалах близких к E_p (потенциал осаждения на 50 мВ более электроотрицательный чем равновесный) протекает по сложному механизму: возможен обратный процесс удаления уже осажденного цинка с поверхности.

Электроосаждение цинка заданной толщины проводилось в потенциостатическом режиме на поверхность стали, подвергнутой предварительному дофазовому осаждению и без данной обработки из электролитов 1 и 2 составов (рисунок 1,2):

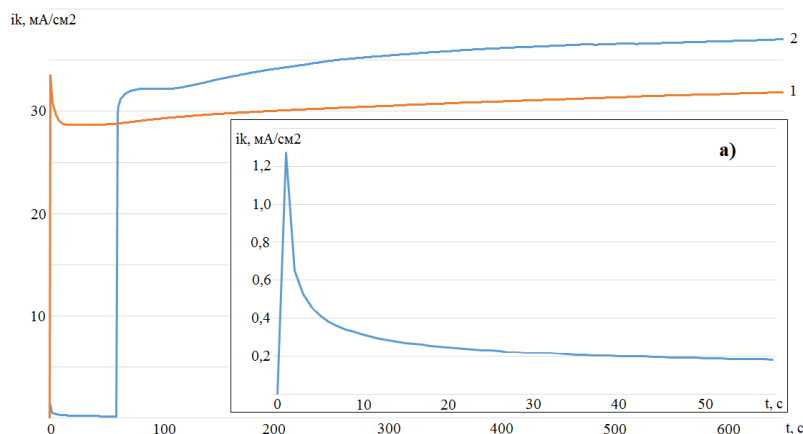


Рис. 1. i, t кривые электроосаждения Zn на Ст3 из электролита состава, г/л: $ZnSO_4$ - 310, Na_2SO_4 - 33, $Al_2(SO_4)_3$ – 30 (электролит 1) при потенциале -1,2 В: 1 – без предварительной обработки стали в режиме дофазового осаждения (ДФО), 2 – при проведении предварительного ДФО: $E_{ДФО} = -0,977$ В, $t = 1$ минута (рисунок 1а). Температура эксперимента - 20 ± 2 °С.

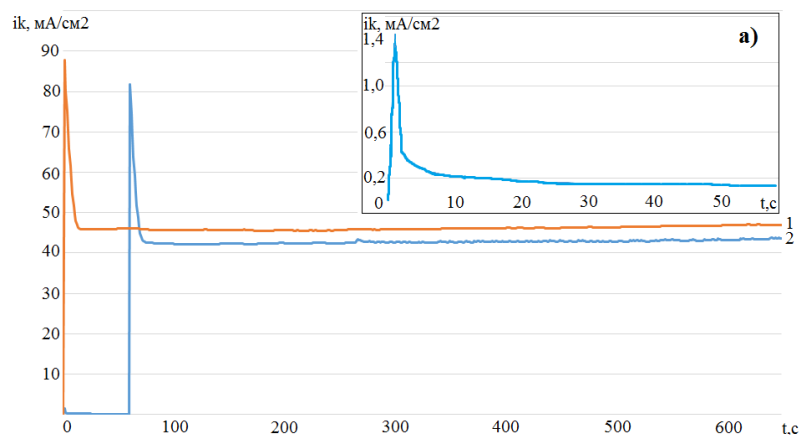


Рис. 2. i, t кривые электроосаждения Zn на Ст3 из электролита состава, г/л: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 95, KCl - 190, H_3BO_3 – 20 (электролит 2) при потенциале -1,2 В: 1 – без предварительной обработки стали в режиме дофазового осаждения (ДФО), 2 – при проведении предварительного ДФО: $E_{ДФО} = -1,001$ В, $t = 1$ минута (рисунок 2а). Температура эксперимента - 20 ± 2 оС.

Характер кривых осаждения цинка из электролита 1 позволяет высказать предположение об изменении механизма процесса после проведения предварительной ДФО: на кривой 1 присутствует пик, что говорит о диффузионных затруднениях, на кривой 2, где производилось ДФО пик отсутствует. При электроосаждении из электролита 2 изменения характера кривых не наблюдалось.

Осаждение цинка в электролите 2 состава характеризуется большими плотностями тока, чем в 1 электролите. Высокая скорость осаждения, а, следовательно, более низкое перенапряжение не позволяют получать блестящие покрытия, производить осаждения на изделия сложной формы. Следует отметить то, что кислотность 1 электролита больше, из чего можно сделать вывод, что более высокие плотности тока во втором электролите не могут быть связаны с большей интенсивностью выделения водорода.

Из кривых осаждения электролита первого состава видно, что при использовании дофазового осаждения, дальнейшее осаждение проходит при более высоких плотностях тока, в случае со 2 электролитом наблюдается обратная ситуация. Это значит, что дофазовое осаждение по-разному сказывается на протекании дальнейшего осаждения в разных составах электролитов.

Оценка коррозионной стойкости электроосажденных покрытий по экспресс методике анализа области пассивного состояния покрытия при потенциодинамической поляризации в растворе хлорида натрия показала, положительное влияние ДФО при использовании электролита 1 (таблица 2).

Таблица 2. Область пассивного состояния электроосажденных цинковых покрытий

	Без ДФО, мВ	С ДФО, мВ
1 электролит	57	80
2 электролит	60	62

Для электролита 2 состава изменения коррозионной стойкости незначительны.

Заключение

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа доказано, что в результате ДФО атомы цинка включаются в поверхностные слои стального электрода. Из ПС кривых видно, что данный способ влияет на кинетику последующего наращивания слоя покрытия. В результате сравнительной оценки коррозионной стойкости сделан вывод, что процесс ДФО положительно сказывается на свойствах покрытия, полученного из электролита 1, слабо влияет на свойства покрытия, полученного из электролита 2. Установлена целесообразность использования предварительной обработки поверхности стали в режиме дофазового осаждения при использовании электролита состава 1.

Список использованной литературы

1. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология / Под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении / Под.ред. М.А. Шлугера, В.И. Игнатьева, Н.С. Ионычевой. – М.: Машиностроение, Т.1. – 1985. -240 с.
3. Высоцкая, Н.А. Роль ПАВ в формировании цинкового покрытия в кислом электролите цинкования / Н.А. Высоцкая, Б.Н. Кабылбекова, К. Исабаева и др. // Наука в современном мире: сборник научных трудов. – 2018. – С. 129-133.
4. Sorour, N. Electrochemical studes of ionic liquird additives diring the zinc electrowinning process / N.Sorour, W. Zhang, G. Gabra // Hydrometallurgy. – 2015. -№157. – P. 261-269.
5. Легкая, Д.А. Роль дофазового осаждения в процессе электроосаждения защитного никелевого покрытия / Д.А. Легкая, Н.Д. Соловьева // Коррозия: материалы, защита. – 2017. - №7. – С. 35 – 39.
6. Минин, И.В. Кинетические закономерности электровосстановления цинка в присутствии ПАВ / И.В. Минин, Н.Д. Соловьева // Научное обозрение. – 2013. -№ 10. – С.131-134.
7. Электролит цинкования [Текст]: пат. 2532780 Рос.Федерация: МПК C25D3/22

УДК 621.357.7

ББК 24.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ
АМИНОСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ
THE STUDY OF THE INFLUENCE OF THE NICKEL ION CONCENTRATION IN AN
ALKALINE AMINE-CONTAINING ELECTROLYTE ON THE CHEMICAL
COMPOSITION OF THE ZINC-NICKEL ALLOY COATING**

Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
Adudin I.A., Orlova K.A., Sheluhin M.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (Россия, г. Москва),
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Russia, Moscow)*

Аннотация. Исследовано влияние концентрации ионов никеля в электролитах на основе аминосодержащих лигандов и плотности тока на состав покрытия сплавом Zn-Ni. Произведена оценка блеска покрытий двумя методами: качественным и количественным.

Abstract. The effects of the concentration of nickel ions in the amine-containing ligand based electrolytes and the current density on the composition of the Zn-Ni alloy coating have been investigated. The gloss of the coatings was assessed by two methods: qualitative and quantitative.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, обработка поверхности.

Keywords: electrodeposition, Zn-Ni alloy, alkaline electrolyte, corrosion protection, surface treatment.

Покрытия сплавом Zn-Ni, содержащие 11-15 масс. % никеля, обладают более высокой коррозионной стойкостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с цинковыми покрытиями [1]. Такие покрытия обеспечивают электрохимическую защиту стали и рекомендуются для замены кадмиевых покрытий, представляющих угрозу окружающей среде [2]. Широко используемый в авиационной промышленности сплав Zn-Ni содержит 15-22 масс. % Ni [3].

Антикоррозионные и механические свойства покрытий зависят от их химического и фазового состава. Для покрытий сплавом цинк-никель известно 5 фаз: твердый раствор Ni в Zn с гексагональной структурой, содержащей до 1 масс. % Ni, фаза Ni₃Zn₂₂, фаза, представляющая собой интерметаллическое соединение Ni₅Zn₂₁ с бисерной структурой, фаза NiZn и твердый раствор Zn в Ni [4]. В электроосажденных покрытиях методом рентгеноструктурного анализа обнаруживается в основном фаза твердого раствора никеля в цинке, интерметаллическая фаза и фаза твердого раствора цинка в никеле [5]. Оптимальное содержание никеля (11-15 масс. %) достигается в покрытии, структура которого представляет собой интерметаллическое соединение Ni₅Zn₂₁[6].

Покрытия сплавом Zn-Ni, полученные из щелочного электролита, характеризуются однородным фазовым составом. Электроосаждение из щелочных электролитов дает более равномерное покрытие, которое обеспечивает лучшую защиту от коррозии металла основы. Однако в щелочных ваннах цинк и никель должны находиться в составе комплексных соединений для предотвращения выпадения осадка в виде гидроксидов металлов.

В данной работе исследовано влияние содержания ионов никеля в щелочных электролитах с использованием различных аминосодержащих соединений в качестве лигандов на химический состав покрытия сплавом цинк-никель. Химический состав покрытий был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Для исследования использовали щелочные электролиты следующего состава (моль/л): Zn²⁺ (в виде ZnO) 0,2; NaOH 4; Ni²⁺ (в виде NiSO₄·7H₂O) 0,03–0,06; L15 0,3. Zn²⁺ (в виде ZnO) 0,2; NaOH 4; Ni²⁺ (в виде NiSO₄·7H₂O) 0,03–0,06; L20 0,3.

Лиганд L15 представляет собой алифатическое аминоксодержащее соединение с молекулярной массой, не превышающей 1000 единиц, L20 – алифатическое аминоксодержащее соединение с молекулярной массой, не превышающей 1500 единиц.

Было установлено, что из щелочного электролита (рН 13-14) на основе L15, мольные отношения компонентов в котором составляют $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 0,3 и $\text{Ni}^{2+}/\text{L15}$ 0,2, при температуре 22-27 °С в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 5 А/дм² формируются гальванические покрытия сплавом цинк-никель с содержанием никеля 17-27 масс. % (рис. 1). Такое содержание никеля в сплаве не обеспечивает электрохимическую защиту стальной основы, однако покрытия, формирующиеся в диапазоне плотностей тока 1-5 А/дм², могут применяться в авиастроении, так как содержание никеля в них не превышает максимально допустимого значения, обычно используемого в авиационной промышленности – 22 масс. % [3]. Было выявлено, что в указанном электролите наблюдается резкое снижение содержания никеля в покрытии при повышении плотности тока от 0,5 до 1 А/дм².

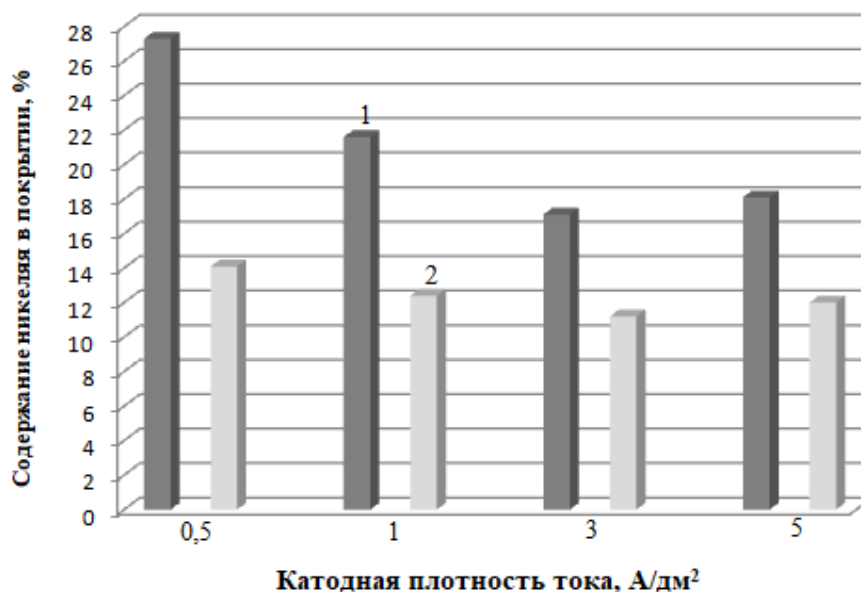


Рис. 1. Зависимость содержания никеля в покрытиях, полученных из электролитов на основе L15 с различными концентрациями ионов никеля: 0,06 М (1); 0,03 М (2), от катодной плотности тока

Было показано, что из электролита с использованием лиганда L20 при тех же условиях осаждаются цинк-никелевые покрытия с меньшим содержанием никеля 14-18 масс. % (рис. 2). Однако такое содержание никеля в сплаве также не обеспечивает электрохимическую защиту стальной поверхности в диапазоне плотностей тока 1-5 А/дм². В данном электролите в отличие от раствора на основе L15 с повышением катодной плотности тока содержание никеля в покрытии увеличивается.

Было установлено, что при снижении концентрации ионов никеля в электролитах на основе L15 и L20 в два раза с 0,06 моль/л до 0,03 моль/л содержание никеля в покрытии уменьшается до оптимальных значений (11-15 масс. %). Таким образом, из аминоксодержащего электролита при рН 13-14 на основе L15, мольные отношения компонентов в котором составляют $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 0,15 и $\text{Ni}^{2+}/\text{L15}$ 0,1, при температуре 22-27 °С в интервале плотностей тока от 0,5 до 5 А/дм² формируются защитные покрытия сплавом Zn-Ni с содержанием никеля 11-14 масс. % (рис. 1). В свою очередь из щелочного электролита на основе L20 при тех же условиях осаждаются цинк-никелевые покрытия, содержащие от 11 до 13,5 масс. % Ni (рис. 2). Содержание никеля в сплаве незначительно изменяется в

широком диапазоне катодных плотностей тока, что является благоприятным технологическим фактором.

Оба указанных электролита могут быть использованы для нанесения гальванических защитных цинк-никелевых покрытий на стальные изделия сложного профиля. Однако из электролита на основе L15 формируются матовые покрытия (63,5 GU), а из электролита на основе L20 – полублестящие и блестящие покрытия (160 GU). Блеск покрытий определялся с помощью блескомера Elcometer 480, а также согласно ГОСТ 9.302-88 косвенным методом оценки защитно-декоративных покрытий по резкости отражения. Следовательно, покрытия сплавом цинк-никель, полученные из электролита с использованием L20 являются не только защитными, но и декоративными.

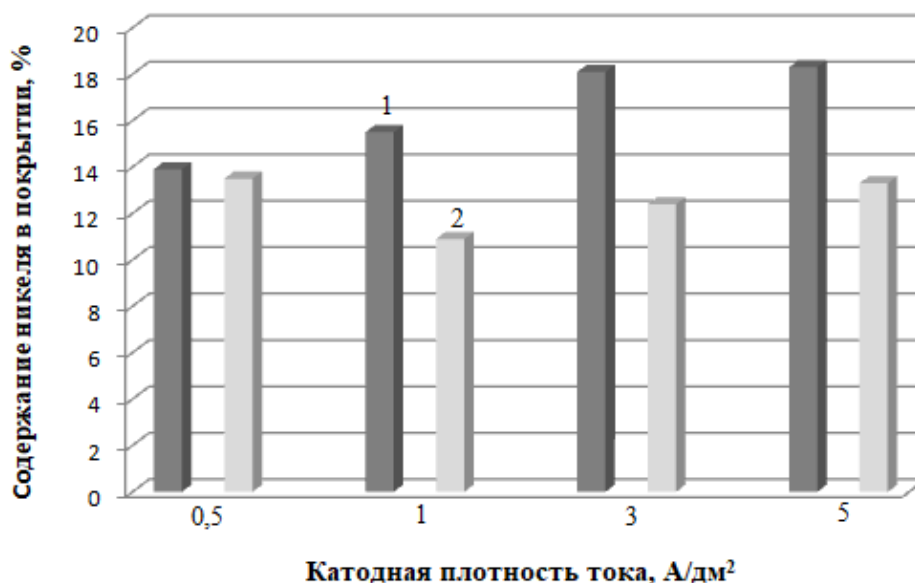


Рис. 2. Зависимость содержания никеля в покрытиях, полученных из электролитов на основе L20 с различными концентрациями ионов никеля: 0,06 М (1); 0,03 М (2), от катодной плотности тока

Таким образом, был разработан щелочной аминсодержащий электролит на основе L20 для электроосаждения покрытий цинк-никелевым сплавом с содержанием никеля 11-15 масс. % на стальные изделия следующего состава (моль/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,2; NaOH 4; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L20 0,3.

Список использованной литературы

1. S. Fashu, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu, Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 242. P. 34-41.
2. A. Maizelis, B. Bairachny, Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte // Journal of nano- and electronic physics. 2017. Vol. 9. No. 5. P. 05010-1 – 05010-7.
3. A. El Hajjami, M.P. Gigandet, M. De Petris-Wery, J.C. Catonne et al. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 254. No. 2. P. 480-489.
4. M. Pushpavanam, S.R. Natarajan, K. Balakrishnan, L.R. Sharma, Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys // J. Appl. Electrochemistry. 1991. Vol. 21. P. 642-645.
5. T.V. Byk, T.V. Gaevskaya, L.S. Tsybul'skaya, Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. No. 24. P. 5817-5823.
6. P.L. Cavallotti, L. Nobili, A. Vincenzo, Phase structure of electrodeposited alloys // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. No. 23. P. 4557-4565.

УДК 621.7.029:621.794.62
ББК 34.66

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК РАСТВОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ФОСФАТИРОВАНИЯ**
***STUDY OF THE INFLUENCE OF ADDITIVES OF LOW-TEMPERATURE PHOSPHATING
SOLUTION***

Щербакова Е.А., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
Shcherbakova E.A., Mazurova D.V., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
(Россия, г. Москва)
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
(Moscow, Russia)

Аннотация: Изучено влияние добавок в низкотемпературном фосфатирующем растворе на свойства осаждаемых покрытий на стали. Показано, что присутствие в растворе наночастиц приводит к формированию фосфатного слоя массой до 7,0 г/м².

Abstract: The effect of various additives in a low-temperature phosphating solution on the properties of deposited coatings on steel has been studied. It is shown that the presence of phosphating of nanoparticles in the solution leads to the formation of a phosphate layer with a specific mass of up to 7.0 g/m².

Ключевые слова: низкотемпературное фосфатирование, конверсионные покрытия, фосфатные покрытия, обработка поверхности, защита от коррозии

Keywords: low-temperature phosphating, conversion coatings, phosphate coatings, surface treatment, corrosion protection

Одним из способов ускорения процесса формирования покрытия и улучшения свойств фосфатных слоев при низких температурах является введение добавок и/или ускорителей в раствор фосфатирования [1-4]. В патентах описываются разнообразные добавки и их смеси, но не приведено достаточной информации о влиянии тех или иных компонентов на характеристики формируемых покрытий. В данной работе проведено исследование наиболее перспективных добавок для низкотемпературного раствора фосфатирования.

В качестве прототипа для исследований был выбран раствор на основе концентрата КФ-7 для нанесения кристаллических противокоррозионных фосфатных покрытий под промасливание, содержащий ZnO – 9,94 г/л, H₃PO₄–18,98 г/л, HNO₃ –7,93 г/л.

Из литературных источников известно, что использование достаточно экологически безопасного по сравнению с нитритом натрия гидроксиламина сернокислого ускоряет процесс низкотемпературного фосфатирования [4]. Гидроксилламин вводился в раствор в количестве 0,2 - 6,8 г/л, фосфатирование проводилось в течение 10 минут при комнатной температуре (25°C).

Установлено, что в указанном диапазоне концентраций формируются сплошные, равномерные мелкокристаллические слои светло-серого цвета. Вне этого диапазона покрытия не формируются.

Обнаружено, что наибольшая удельная масса фосфатной пленки m_f формируется при концентрации гидроксиламина 1,2- 2,0 г/л и составляет около 5,0 г/м². Увеличение концентрации ускорителя в растворе до 4,0 г/л приводит к некоторому уменьшению массы покрытия без ухудшения защитной способности, измеренной капельным методом с помощью реактива Акимова (ЗСА) и составляющей 25 с. Дальнейшее увеличение содержания гидроксиламина в растворе приводит к осаждению более тонких слоев с низкими защитными характеристиками. Следует отметить, что увеличенное до 4,0 г/л содержание ускорителя нецелесообразно, так как это завышает стоимость состава без каких-либо преимуществ в характеристиках покрытий.

Одним из критериев эффективности процесса фосфатирования является отношение массы стравившегося металла основы к массе фосфатного слоя, которое для кристаллического фосфатирования должно составлять от 0,4 до 0,6. Этому критерию отвечают слои, сформированные в растворе с концентрацией 2,0 г/л гидроксилamina. Таким образом, в ходе проведения исследований определена оптимальная концентрация, необходимая для получения качественных фосфатных покрытий.

Исследовано влияние еще одного ускорителя процесса фосфатирования м-НБС на характеристики получаемых покрытий. На рисунке 1 представлена зависимость массы фосфатного слоя, массы стравившегося металла и ЗСА от концентрации м-НБС. В присутствии в растворе этой добавки в количестве 0,5-10,0 г/л при комнатной температуре осаждаются фосфатные слои также светло-серого цвета удельной массой до 2,0 г/м². Как видно из графика, покрытия, сформированные за 10 минут процесса, характеризуются значениями защитной способности порядка 15 - 20 с. Однако, покрытие неравномерное, а значения удельной массы стравившегося металла $m_{стр}$ превышает значения массы фосфатного покрытия $m_{ф}$, что может негативно сказаться на эксплуатации ванны фосфатирования в связи с избыточным накоплением шлама в растворе.

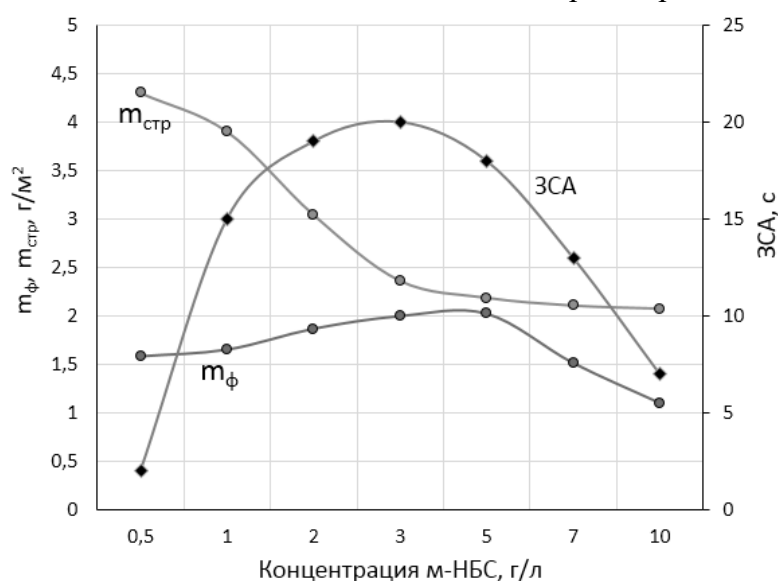


Рис. 1. Зависимость $m_{ф}$, $m_{стр}$ и ЗСА от концентрации м-НБС в растворе фосфатирования

Основываясь на данных, полученных ранее для растворов аморфного фосфатирования, о влиянии сочетания указанных добавок на характеристики покрытий, был проведен ряд экспериментов в широком диапазоне концентраций гидроксилamina – 0-4,0 г/л и м-НБС – 0-10 г/л. Область концентраций, в которой формируются сплошные фосфатные слои, выделены серым цветом на данной диаграмме (рис. 2), светло-серым цветом обозначены более тонкие покрытия.

Установлено, что в присутствии в растворе двух ускорителей формируются покрытия удельной массой до 3,0 г/м², при этом возможно сформировать покрытие с защитной способностью до 25 секунд, например, в растворе с концентрацией 1,0 г/л м-НБС и 2,0 г/л гидроксилamina.

Такие покрытия возможно использовать в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, однако, определено, что масса стравившегося металла в большинстве исследуемых растворов превышает или практически равна массе осаждающегося фосфата, следовательно, критерий эффективности процесса не соответствует требуемому значению.

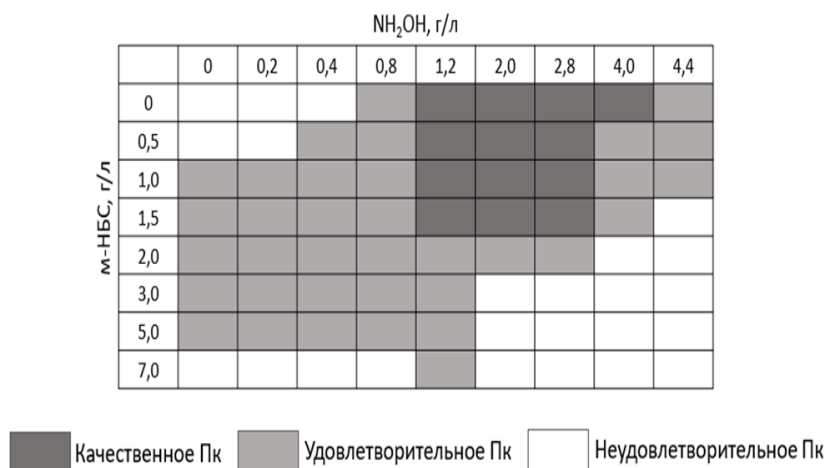


Рис. 2. Внешний вид фосфатных покрытий в зависимости от концентрации компонентов в растворе

С учетом литературных сведений о благоприятном влиянии ионов редкоземельных металлов на свойства фосфатных покрытий, в выбранные растворы были введены ионы Ce^{4+} и Ce^{3+} в виде растворимых соединения $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

В данных растворах добавки солей церия не привели к значительным изменениям характеристик покрытий, в растворе же без м-НБС происходит некоторое увеличение защитной способности.

В настоящее время встречаются сведения о влиянии наночастиц на процесс фосфатирования [1-3]. Например, наночастицы способствуют формированию фосфатного слоя с более высокой массой, равномерным покрытием поверхности и повышенной коррозионной стойкостью.

Было установлено, что при добавлении в раствор фосфатирования стабилизированной водной дисперсии наночастиц алмазов концентрацией 0,1 г/л действительно наблюдается увеличение массы покрытия до 7,0 г/м², что показано на рисунке 3. Слои серого цвета ложатся равномерно; защитная способность возрастает до 40 секунд в растворе с 80 мл/л концентрата.

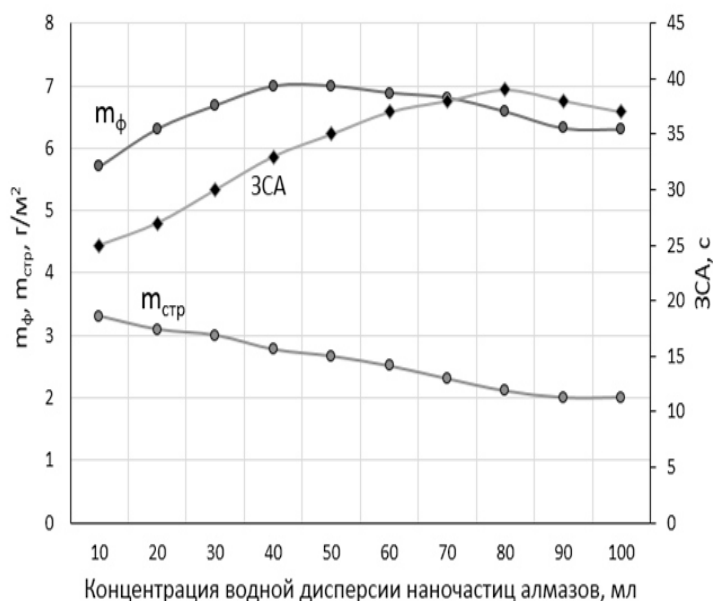


Рис. 3. Зависимость m_{ϕ} , $m_{стр}$ и ЗСА от концентрации водной дисперсии наночастиц алмазов в растворе фосфатирования

Соответственно, такая добавка является перспективной для осаждения противокоррозионных фосфатных покрытий.

Таким образом, установлено, что в присутствии ускорителей гидроксилamina или м-НБС процесс фосфатирования можно проводить при комнатной температуре. При этом формируются сплошные мелкокристаллические покрытия с удельной массой до 2,0 и 5,0 г/м² соответственно и удовлетворительной защитной способностью. Одновременное использование указанных добавок приводит к улучшению защитных характеристик покрытий, однако значительно увеличивает массу стравившегося металла основы и не может рекомендоваться к использованию. Показано, что присутствие в растворе низкотемпературного фосфатирования наночастиц приводит к формированию фосфатного слоя удельной массой до 7,0 г/м² с повышенной коррозионной стойкостью.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Х-2020-028»

Список использованной литературы

1. Shihao Hu, Mustafa Muhammad, Mengzhe Wang, Ruina Ma. Corrosion resistance performance of nano-MoS₂-containing zincphosphate coating on Q235 steel // Materials Letters. 2020. Vol. 265. P. 127256.
2. Minqi Sheng, Yi Wang, Qingdong Zhong, Hongyan Wu et al. The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel // Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 205. №11. P. 3455 – 3460.
3. M. Arthanareeswari, P. Kamaraj, M. Tamilselvi and S. Devikala. A low temperature nano-TiO₂ incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. P. 9012 – 9025.
4. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф. Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования. Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 3. С. 48-52.

References

1. Shihao Hu, Mustafa Muhammad, Mengzhe Wang, Ruina Ma. Corrosion resistance performance of nano-MoS₂-containing zincphosphate coating on Q235 steel // Materials Letters. 2020. Vol. 265. P. 127256.
2. Minqi Sheng, Yi Wang, Qingdong Zhong, Hongyan Wu et al. The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel // Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 205. №11. P. 3455 – 3460.
3. M. Arthanareeswari, P. Kamaraj, M. Tamilselvi and S. Devikala. A low temperature nano-TiO₂ incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. P. 9012 – 9025.
4. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. Electroplating & Surface Treatment. 2010. Vol. 18. № 3. P. 48-52

УДК 620.197.3

ББК 34.66

**О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ С
ОТДЕЛЬНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ИХ МОЛЕКУЛ
ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE EFFECTIVENESS OF ORGANIC
INHIBITORS AND INDIVIDUAL PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS OF
THEIR MOLECULES**

Ковалюк Е.Н., Матофонов В.В.

Kovalyuk E.N., Matofonov V.V.

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», (Россия, г. Ангарск)

Аннотация. В публикуемой статье показана возможность поиска взаимосвязи вычисленных посредством пакета программ GAUSSIAN 09 квантово-химических параметров молекул ингибиторов и коэффициентом торможения коррозии стали при электрохимической коррозии в кислой среде. Оценка эффективности ингибиторов проводили гравиметрическим методом. Квантово-химические дескрипторы электронной структуры молекулы вычисляли методом гибридного функционала плотности DFT/B3-LYP.

Abstract. The published article shows the possibility of searching for the relationship between the quantum-chemical parameters of inhibitor molecules calculated using the GAUSSIAN 09 software package and the coefficient of inhibition of steel corrosion during electrochemical corrosion in an acidic medium. The effectiveness of the inhibitors was evaluated by the gravimetric method. The quantum-chemical descriptors of the electronic structure of the molecule were calculated by the DFT/B3-LYP hybrid density functional method.

Ключевые слова: квантовая химия, ингибиторы коррозии, структура молекулы, дескрипторы, коэффициенты корреляции.

Keywords: quantum chemistry, corrosion inhibitors, molecular structure, descriptors, correlation coefficients.

Проблема коррозионного разрушения металлов и сплавов в кислых средах весьма актуальна. При транспортировке кислот, кислотном травлении, очистке оборудования, а также при использовании в технологическом процессе кислот, происходит активное разрушение металлов. Применение ингибиторов коррозии – один из эффективных методов защиты, не требующий высоких капитальных затрат.

Известно, что не существует универсального ингибитора, способного защищать все (или многие) металлы и сплавы в различных коррозионных средах. Из-за большого разнообразия коррозионных сред, где целесообразно применять ингибиторную защиту, весьма актуальной задачей остается разработка новых и совершенствование известных ингибиторов коррозии.

В настоящее время выбор ингибиторов, в основном, ведется эмпирическим путем и сопровождается большими затратами на синтез и коррозионные исследования, в то время как эффективность полученных соединений может быть невысокой для практического применения.

Хорошие перспективы при решении данной задачи имеют методы квантовой химии, с помощью которых можно проводить расчёты электронной структуры и геометрии самых разнообразных химических систем, вплоть до моделирования эффектов среды. Численные характеристики, отражающие структурные особенности молекулы, получили название дескрипторов (параметров) молекулярной структуры.

При поиске ингибиторов среди различных классов органических соединений, учитывают их реакционную способность, поверхностную активность и другие свойства. Эти свойства органических соединений зависят от состава и химического строения их молекул [1,2]. Опубликован ряд работ, в том числе [3,4], в которых авторы привлекают метод квантово-химических расчетов для поиска взаимосвязи между ингибирующим действием органических веществ и их химическим строением.

Для проведения квантово-химических расчетов используют полуэмпирические и неэмпирические методы. В нашей работе мы выполняли оптимизацию геометрических параметров и расчет молекулярных свойств ингибиторов в программе GAUSSIAN 09. Благодарим за предоставленную возможность и помощь сотрудников Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Квантово-химические дескрипторы электронной структуры молекулы вычислялись методом гибридного функционала плотности DFT/6-311G (d,p).

Объектами нашего исследования были N-замещенные 5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-оны, полученные в Иркутском институте химии имени А. Е. Фаворского СО РАН.

К настоящему времени оксазолидин-2-оны зарекомендовали себя как важный класс гетероциклических соединений. Это новые синтетические антибактериальные агенты, а также препараты, обладающие многообразной фармакологической активностью. Помимо этого, на основе кольца оксазолидин-2-она синтезированы полимеры, обладающие высокой термостойкостью, эластичностью и хорошими физико-механическими свойствами [5].

Оценку ингибиторной активности оксазолидин-2-онов проводили на образцах из малоуглеродистой стали гравиметрическим методом, согласно ГОСТ 9.505-86 в 20 %-ной соляной кислоте при температуре 25 °С и концентрации ингибитора 0,01 моль/л [6].

В таблице 1 приведены значения коэффициентов торможения и параметры химического строения, рассчитанные методом DFT/6-311G (d,p), а также строение заместителей (R) при атоме азота оксазолидин-2-онов общей формулы

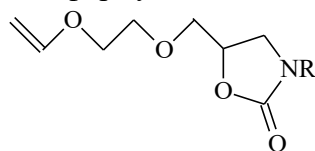


Таблица 1. Взаимосвязь коэффициента торможения ингибиторов и параметров химического строения их молекул

№	R	Коэфф ициент тормо жения	Потенц иал иониза ции, эВ	Заряд на атоме азота (NBO)	Электрон ная плотность на атоме азота, эВ	Энергети ческий зазор, эВ	Сродство к электрону эВ
1	H	2,26	7,420	-0,6730	5,66223	16,21283	-8,79267
2	CH ₂ CH ₂ OEt	2,72	7,141	-0,5190	5,50631	16,56344	-9,42262
3	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,95	7,074	-0,5160	5,50288	16,47994	-9,40630
4	CH ₂ CH=CH ₂	2,51	7,036	-0,5207	5,50857	16,18427	-9,14790
5	CH ₂ CH ₂ OCH=CH ₂	4,70	7,301	-0,5207	5,50798	16,52808	-9,22760
6	C(Me ₂)CH ₂ OCH=CH ₂	1,67	7,173	-0,5450	5,52842	15,50237	-8,32973
7	CH(Et)CH ₂ OCH=CH ₂	3,54	7,189	-0,5300	5,51619	16,08472	-8,89603
8	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH=CH ₂	3,32	7,183	-0,5140	5,50173	16,48728	-9,30430
9	C ₆ H ₁₁	4,52	6,926	-0,5330	5,51816	15,91717	-8,99150
10	Ph	5,06	7,450	-0,4920	5,48142	7,94648	-0,49613
11	CH ₂ Ph	2,65	6,930	-0,5100	5,49853	16,16034	-9,23059
коэффициент корреляции			0,259	0,3571	0,34769	0,51238	0,51116
качество связи			слабая	слабая	слабая	заметная	заметная

Примечание:

1. Коэффициент корреляции рассчитан методом наименьших квадратов.

2. Заряд на атоме азота (NBO) получен по методу анализа заселенности естественных орбиталей.

Коэффициент торможения (γ) показывает, во сколько раз уменьшается массовый показатель коррозии в присутствии ингибитора:

$$\gamma = \frac{K_m}{K_{m(i)}}$$

где K_m и $K_{m(i)}$ – массовый показатель коррозии в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно. Выполнена математическая обработка результатов.

Установлено, что все изученные оксазолидин-2-оны в растворе соляной кислоты проявили свойства ингибиторов. Лучший результат показали соединения №5, №9, №10 (таблица 1).

Энергию молекулярной орбитали (МО) в полуэмпирических методах, как и в методах *ab initio*, непосредственно получают, как собственные значения одноэлектронных операторов Фока. Наибольший интерес представляет высшая занятая и низшая свободная МО (соответственно НОМО и LUMO), так как многие свойства молекул зависят от вида этих орбиталей. В частности, используя теорему Купманса, по значениям энергии НОМО и LUMO можно оценить первый потенциал ионизации ($I_M = -E_{НОМО}$), сродство к электрону ($A_M = -E_{LUMO}$) и энергетический зазор $E_{НОМО} - E_{LUMO}$ для молекулы, отражающие ее донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства. Форма указанных граничных МО позволяет делать выводы о механизмах органических реакций, так как электрофильная атака часто идет в области наибольших значений НОМО, а нуклеофильная – по месту наибольших значений LUMO. Кроме того, две молекулы реагируют по месту наибольшего перекрытия их НОМО и LUMO [7,8].

Известно, что оксазолидин-2-оны, как и многие азотсодержащие органические соединения, обладают основными свойствами. Мы предполагали, что в растворе соляной кислоты будет происходить протонирование оксазолидин-2-онов, образование органических катионов, способных к адсорбции и образованию комплексных соединений на поверхности стали. Наиболее вероятным считали донорно-акцепторное взаимодействие между неподеленными электронными парами атома азота и незавершенными d-подуровнями атомов железа. Поэтому были рассчитаны, кроме отдельных энергетических индексов молекул оксазолидин-2-онов, такие дескрипторы, как заряд и электронная плотность на атоме азота.

Согласно полученным результатам, коэффициент торможения коррозии будет увеличиваться при:

- уменьшении электронной плотности на атоме азота;
- уменьшении отрицательного значения заряда на атоме азота;
- с ростом отрицательных значений сродства к электрону $A_M = -E_{LUMO}$ (уменьшении акцепторных и увеличении донорных свойств молекул).

Можно отметить более высокие коэффициенты корреляции между эффективностью ингибирования коррозии и такими параметрами молекул ингибиторов, как энергетический зазор, сродство к электрону. Между коэффициентом торможения и потенциалом ионизации, коэффициентом торможения и зарядом (NBO), а также электронной плотностью на атоме азота (табл.1) отмечена слабая связь. Не выявлена связь между эффективностью ингибирования (γ) и молекулярной массой ингибитора, а также диэлектрической проницаемостью (в таблице не приводятся).

Высокое значение энергетического зазора (ΔE) указывает на высокую электронную стабильность, приводящую к низкой реакционной способности соединения, а низкое значение ΔE предполагает, что будет легко возбуждать один электрон от уровня НОМО до уровня LUMO, что предполагает очень хорошую эффективность ингибирования.

Потенциал ионизации (I) может быть использован для оценки реакционной способности атомов или молекул. Высокие значения потенциала ионизации указывают на высокую реакционную способность молекул.

Слабая связь коэффициента торможения и электронной плотности на атоме азота показывает, что в молекулах оксазолидин-2-онов атом азота не является главным

реакционным центром, обеспечивающим взаимодействие с поверхностью стали. Скорее всего, ингибирующее действие изученных оксазолидин-2-онов обусловлено эффектом синергизма – определенный положительный вклад в ингибирование коррозии вносят атомы азота и кислорода оксазолидинового цикла, винилокси-группа, эфирная группировка и в соединениях №9-№11 циклические и ароматические заместители.

Близкие значения дескрипторов наблюдаются для соединений, не имеющих крупных заместителей при атоме азота, так как в присутствии циклогексила и фенила в составе молекулы, механизм перераспределения электронной плотности, заряда и др. энергетических параметров отличается от механизма, характерного для молекул с алифатическим заместителем. Для ингибитора № 1, не имеющего заместителей при атоме азота, характерно значительное отличие расчетных параметров от показателей для остальных изученных соединений. Необходимо отметить, что заместитель фенил имеет некоторые дескрипторы, резко отличающиеся от параметров, полученных для алифатических, циклических заместителей, а также заместителей, отделенных от оксазолидинового цикла алифатической цепью (табл.1).

Планируется выполнение квантово-химических расчетов комплексов железа с молекулами оксазолидин-2-онов.

Полученные корреляции между эффективностью ингибиторов и дескрипторами их молекул помогут научно обоснованно подходить к выбору перспективных ингибиторов коррозии, сократить затраты на синтез и проведение коррозионных исследований.

Список использованной литературы

1. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов: Издательство Ростовского университета, 1978. 183 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 142 с.
3. Мельников В. Г. Факторы химического строения, определяющие ингибиторный эффект солей азотистых оснований производных перфторполиэфиров // Защита металлов. М. 2000. №1. С. 35-43.
4. Габитов А.И., Рольник Л.З. Расчет некоторых квантово-химических параметров молекул ингибиторов коррозии на основе ацеталей и их гетероаналогов // В сборнике: Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук. 2014. С. 40-41.
5. Беловежец Л.А., Лобанова Н.А., Садыков Е.Х. и др. N-замещенные 5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-оны – новые антибактериальные агенты // Известия вузов. Прикладная химия. 2016. Т. 6. №3. С. 21-25.
6. Васютина А. А., Ковалюк Е.Н. Ингибирование коррозии стали в соляной кислоте оксазолидин-2-онами // Сборник научных трудов молодых ученых и студентов. Ангарск: АнГТУ. 2018. С. 3-5.
7. Квантово-механические расчеты молекул с использованием программного комплекса GAUSSIAN [Электронный ресурс] / Библиофонд: [сайт]. URL: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=584773>.
8. Кларк Т. Перевод с англ. А.А. Коркина. Под ред. В.С. Матрюкова, Ю.Н. Панченко. Компьютерная химия: практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы. М.: Мир. 1990. 381 с.

УДК 620.197.2: 621.794.61
ББК 24.5

**БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ
СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
CHROMATE-FREE PASSIVATION OF GALVANIZED STEEL IN SOLUTIONS OF
COMPOUNDS OF RARE-EARTH METALS**

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Кондратьева Н.Д.
Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kondrat'eva N.D.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (Россия, г. Москва),
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia)*

Аннотация. Разработанные пассивирующие покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с бесцветными и радужными хроматными покрытиями. Добавление галловой кислоты к рабочим растворам приводит к увеличению защитной способности формирующихся покрытий, стойкости их к истиранию, повышению прочности сцепления с ЛКП и термостойкости.

Abstract. The developed passivating coatings for corrosion resistance and protective ability are comparable with colorless chromate coatings. The addition of gallic acid to working solutions increases the protective ability, abrasion resistance, increased adhesion and heat resistance.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, лантан, неодим, иттрий, церий, защита от коррозии, обработка оцинкованной поверхности, бесхроматная пассивация, конверсионные покрытия.

Keywords: rare earth metals, lanthanum, neodymium, yttrium, cerium, corrosion protection, galvanized surface treatment, chromate-free passivation, conversion coatings.

Известно, что наиболее распространенным видом финишной обработки цинковых покрытий является их пассивация в растворах на основе шестивалентного хрома. Образующиеся при этом конверсионные хроматные пленки обладают высокой способностью ингибировать коррозионные процессы на поверхности металлов и способностью к самозалечиванию при механических нарушениях пленки. Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии цинковых покрытий хроматными пленками обеспечили широкое применение хроматирования в промышленности [1].

В то же время известно, что растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома. Проблема замены процессов хроматирования обострилась после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС «Конец жизни транспортных средств» («End of Life Vehicle»), ограничивающей присутствие Cr(VI) в покрытиях [2], а также в дополнениях к указанной директиве, полностью запрещающих с июля 2007 г. использование Cr(VI) в конверсионных покрытиях на оцинкованных поверхностях при изготовлении автомобилей [3]. Кроме того, директивы RoHS [4] и WEEE [5] запрещают присутствие Cr(VI) в металлических покрытиях электрического и электронного оборудования; использование Cr(VI) ограничивает и регламент REACH [6].

Бесхроматные процессы могут быть не менее универсальны, чем процессы хроматирования, а также не менее качественны. Чтобы оставаться конкурентоспособными, процессы должны быть экономичными, простыми и эффективными.

Анализ научно-технической литературы и патентных данных показал, что наиболее перспективными процессами бесхроматной пассивации цинка являются процессы нанесения покрытий на основе ионов редкоземельных металлов, таких как церий, лантан, неодим, иттрий и др.

В процессе выполнения работы проводились экспериментальные исследования по получению новых покрытий на оцинкованной стали, выявлены основные закономерности формирования покрытий. Проведена оптимизация составов растворов и параметров процессов, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий с целью возможности применения их в качестве замены хроматных покрытий.

Установлено, что введение в рабочий раствор 8 г/л галловой кислоты способствует значительному увеличению защитных характеристик получаемых покрытий. Увеличение защитной способности формирующихся покрытий при введении в рабочий раствор галловой кислоты, по-видимому, объясняется включением в покрытие комплексных соединений галловой кислоты с ионами редкоземельных металлов и цинка: галлатов La, Y, Nd, Ce, Zn.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий, полученных из раствора с галловой кислотой. Толщина $\text{La}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ - содержащих покрытий, полученных из раствора с галловой кислотой, составляет 260 нм, $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ - 210 нм, $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ - 200 нм.

Проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана в соответствии со стандартом (ASTM B117). Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ -содержащие покрытия, сформированные из раствора с галловой кислотой – 70 ч до появления первых очагов белой коррозии (рис. 1), что сопоставимо с 72 часами, регламентируемыми стандартами ISO 9227 и ГОСТ ISO 4042-2015 и гораздо выше регламентируемого времени до появления белой коррозии для бесцветных хроматных покрытий (24 ч).

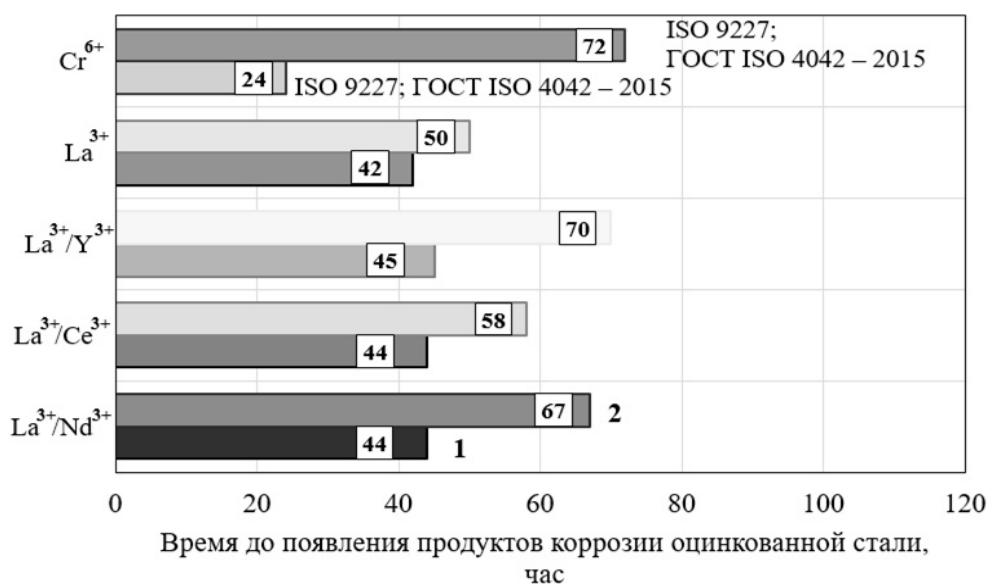


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний покрытий в камере соляного тумана
1 – покрытия из растворов, не содержащих галловую кислоту; 2 – покрытия из растворов с галловой кислотой.

Также были проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана оцинкованных образцов с различными адгезионными покрытиями, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/P. Испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний по международному стандарту ISO 9227 (табл. 1).

Следует отметить, что наименьшая ширина распространения коррозии от надреза наблюдается у покрытий, сформированных из раствора с галловой кислотой (класс 9 по десятибалльной шкале согласно американскому стандарту ASTM D 1654-08).

Методом нормального отрыва (метод «грибков») была определена прочность сцепления ЛКП с оцинкованной поверхностью с адгезионным подслоем. Установлено, что прочность сцепления у $\text{La}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -содержащих покрытий, а также $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ - содержащих покрытий, сформированных из раствора с галловой кислотой значительно больше, чем у образцов с хроматным покрытием. Снижение адгезии (%) после 240 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана у данных покрытий составляет 22,2% и 16,6% соответственно.

Таблица 1. Глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза

№	Покрытие	Ширина распространения коррозии от линии надреза, h (ISO 9227)	Оценка распространения коррозии от надреза (ASTM D 1654-08)	
			Распространение коррозии от надреза, мм	Классификация (от 0 до 10)
1	Zn	6,13	6,79	4
2	бесцветное хроматирование	1,26	1,51	7
3	радужное хроматирование	1,83	1,99	7
4	La ³⁺ из р-ра с галловой к-той	0,29	0,33	9
5	La ³⁺ /Y ³⁺	0,36	0,45	9
6	La ³⁺ /Y ³⁺ из р-ра с галловой к-той	0,30	0,27	9
7	La ³⁺ /Nd ³⁺	0,48	0,52	8
8	La ³⁺ /Nd ³⁺ из р-ра с галловой к-той	0,29	0,23	9
9	La ³⁺ /Ce ³⁺	1,75	2,16	6
10	La ³⁺ /Ce ³⁺ из р-ра с галловой к-той	0,23	0,27	9

С целью выявления возможности эксплуатации исследуемых покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температуре 160°C, 220°C и 300°C. Показано, что добавление галловой кислоты в рабочие растворы способствовало увеличению термостойкости формирующихся покрытий.

Стойкость к истиранию разрабатываемых покрытий изучалась на ротационном абразиметре. Подтверждением полного съема покрытия служила нулевая защитная способность, определенная методом капли. Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают покрытия La³⁺/Y³⁺ и La³⁺/Nd³⁺ (2000 циклов до полного съема покрытия). Введение галловой кислоты к рабочим растворам значительно повысило стойкость к истиранию осаждаемых покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

Список использованной литературы

1. Гарднер А., Шарф Д. Эффективная замена хроматных растворов пассивирования гальванических покрытий цинком и его сплавами // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. 10(4). С. 39-45.
2. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 "End-of-live-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. 34-43 (утв. Парламентом и Советом Европы 18.09.2000).
3. Bhatt H.A. Replacement Hexavalent Chromium in Automotive Industry for ELV Directive, Technical Paper, Sur/Fin, 6/2002, Chicago.
4. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании» (утв. Европейским парламентом и Советом 08.06.2011).
5. Директива 2002/96/ЕС «Об отходах электрического и электронного оборудования» (утв. Европейским парламентом и Советом 27.01.2003).
6. Регламент (ЕС) №1907/2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам (утв. Европейским парламентом и Советом ЕС 18.12.2006).

УДК 620.197.3

ББК 34.662

ОСТАТОЧНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ ТРАВЛЕНИЯ RESIDIAL ACTION OF SOME COMMERCIAL ETCH INHIBITORS

Астахова Л.М.¹, Бережная А.Г.², Мицкая М.Н.¹
Astakhova L.M.¹, Berezhnaya A.G.², Mitskaya M.N.¹

¹Донской государственный технический университет (Россия, Ростов-на-Дону)

²Южный федеральный университет (Россия, Ростов-на-Дону)

¹Don State Technical University (Russia, Rostov-on-Don)

²Southern Federal University (Russia, Rostov-on-Don)

Аннотация: Действие промышленных ингибиторов Акватек, Солинг, В-2, ВНПП-2В, Инвол на скорость растворения низкоуглеродистой стали (Ст3) в солянокислых (15% HCl, 15% HCl + 5% HF) растворах изучали привлекая методы: гравиметрический, снятия поляризационных кривых, спектроскопии электрохимического импеданса, атомно-силовой микроскопии. Все исследованные композиции способствуют уменьшению скорости коррозии стали при концентрациях в диапазоне от 0,3 % до 1% и относятся к ингибиторам смешанного типа.

Abstract: The effect of industrial inhibitors Aquatek, Soling, V-2, VNPP-2V, Invol on the dissolution rate of low-carbon steel (St3) in hydrochloric acid (15% HCl, 15% HCl + 5% HF) solutions was studied using methods: gravimetric, polarization curve recording, electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy. All investigated compositions contribute to a decrease in the corrosion rate of steel at concentrations in the range from 0.3% to 1% and belong to the mixed type inhibitors.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, ингибирующие композиции, коррозия, коэффициент торможения, степень защиты.

Key words: low-carbon steel, inhibiting compositions, corrosion, braking coefficient, degree of protection.

Множество технологических процессов реализуется с использованием кислых растворов, например: очистка теплообменников от накипи, дезактивация оборудования атомных электростанций, кислотные обработки нефтяных скважин, растворы для травления металлов и сплавов с целью очистки от ржавчины и окалины. Применение кислых растворов сопровождается активным растворением металла [1] и снижением его прочностных характеристик. Поэтому поиск новых веществ и смесей, способных уменьшить скорость коррозии металлов активно проводится в настоящее время и будет проводиться в дальнейшем.

Цель настоящей работы – исследование защитных свойств некоторых промышленных ингибиторов при коррозии Ст3 в высоко агрессивных кислотных средах в течении длительного времени.

Коррозионные испытания проводили, используя стальные образцы площадью 5 см², поляризационные и емкостные измерения – 1 см². Образцы перед экспериментом зачищались мелкой абразивной шкуркой, обезжиривались этиловым спиртом, промывались дистиллированной водой и высушивались фильтровальной бумагой. Исследования проведены в фоновых растворах соляной кислоты (15% HCl) и её смеси со фтористоводородной кислотой (15% HCl + 5% HF), а также при наличии в указанных средах ингибиторов Акватек, Солинг, В-2, ВНПП-2В, Инвол. Большая часть исследований выполнена при концентрациях ингибиторов 0,01- 1 мас.%, температуре 25 °С и времени $\tau_{\text{эксп}} = 28$ сут. Температурно-кинетические измерения проведены в диапазоне температур от 25 °С до 90 °С. Поляризационные зависимости снимали с помощью потенциостата ПИ-50.01. Емкостные измерения проведены на импедансметре (Элинс, Россия). В каждом случае добивались воспроизводимых результатов. Топографию поверхности исследуемых образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе RHYWE COMPACT AFM.

Эффективность применения ингибиторов разного типа для стали в солянокислых растворах показана в работах, в том числе смеси ВНПП [2,3].

Результаты гравиметрического метода показали эффективность использования каждого из исследуемых ингибиторов как в растворах соляной кислоты, так и в её смеси с фтористоводородной кислотой. Степень защиты 98-99 % для Ст3 обеспечивается при концентрации 0,3 % любого исследованного ингибитора на протяжении длительного периода исследования, начиная со вторых суток выдержки образцов в указанных растворах (рис. 1,2).

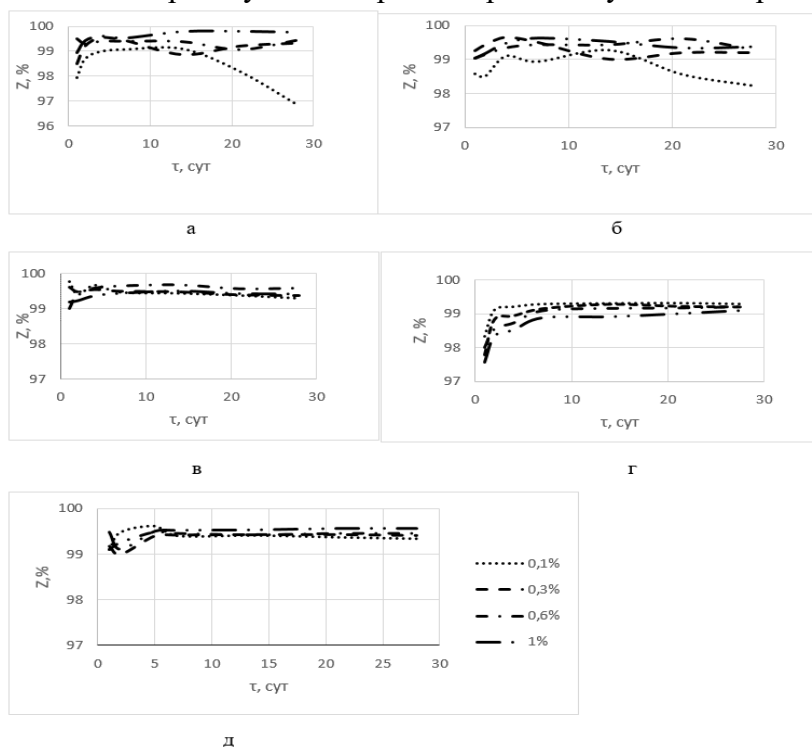


Рис. 1. Зависимость величины степени защиты стали от концентрации ингибитора (0,1-1 мас.%) и времени экспозиции образца в 15 %-ном растворе соляной кислоты в присутствии ингибиторов: а – Акватек, б – Солинг, в – В-2, г – ВНПП-2В, д - Инвол

В растворах 15% HCl + 5% HF образцы Ст3 поражаются питтингом, в том числе, и в присутствии добавок Акватек, Солинг и В-2. Наличие ингибиторов ВНПП-2В и Инвол в растворах, содержащих плавиковую кислоту, препятствует питтингообразованию.

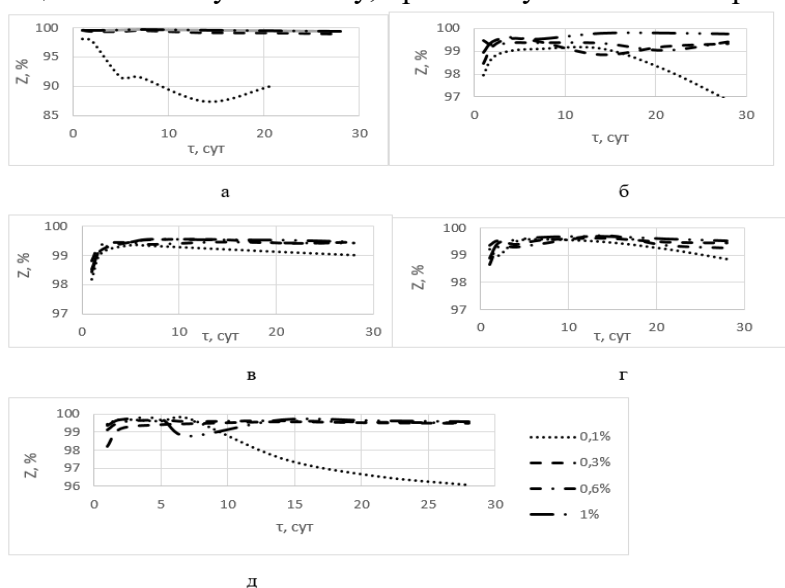


Рис. 2. Зависимость величины степени защиты стали от концентрации ингибитора (0,1-1%) и времени экспозиции образца в растворе смеси кислот при наличии ингибиторов: а – Акватек, б – Солинг, в – В-2, г – ВНПП-2В, д - Инвол

Анализ зависимости коэффициентов торможения от концентрации ингибиторов позволяет предположить, что торможение растворения стали обусловлено значительным вкладом блокировки поверхности металла при введении в раствор некоторых ингибиторов. Так, зависимости $\lg \gamma - \lg C_{\text{инг}}$ линеаризируются с коэффициентом корреляции 0,7-0,9 для ингибиторов ВНПП-2В и Инвол, начиная с первых суток и далее выдержки образцов в изучаемых растворах; для Акватек – со вторых суток; Солинг – по истечении семи суток.

Проведённые ёмкостные измерения на стали в солянокислом растворе (15 % HCl) в присутствии ВНПП-2В показали, что ингибитор достаточно хорошо адсорбируется на поверхности металла (рис.3а), обеспечивая высокую степень его защиты (рис.4б).

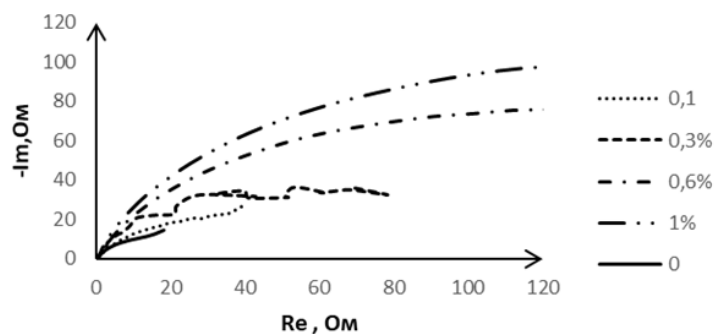


Рис. 3. Диаграмма Найквиста для Ст3 в 15 %-ном растворе соляной кислоты без (0) и в присутствии ВНПП-2В ($C_{\text{инг}}$: 0,1-1%), $\tau = 6$ сут.

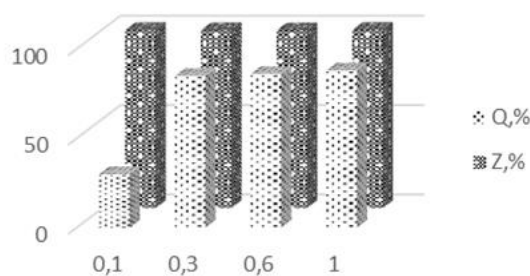


Рис. 4. Зависимость степени защиты Ст3 (Z) и степени заполнения поверхности (θ) от концентрации ВНПП-2В в 15 %-ном растворе соляной кислоты ($\tau = 6$ сут).

Влияние температуры на скорость коррозии Ст3 в растворах (15% HCl + 0,6% ингибитора) определяли в диапазоне температур от 25 °С до 90 °С. Линейная зависимость в координатах $\lg j - 1/T$ в фоновом солянокислом растворе и в присутствии ингибиторов позволила рассчитать величину эффективной энергии активации ($E_{\text{акт}}$) изучаемого коррозионного процесса. В фоновом растворе соляной кислоты $E_{\text{акт}}$ составляет 69,5 кДж/моль. Исключая смеси В-2

($E_{\text{акт}} = 53$ кДж/моль) и Солинг ($E_{\text{акт}} = 66,8$ кДж/моль), оставшиеся ингибиторы увеличивают эффективную энергию активации в диапазоне от 80,9 до 87,5 кДж/моль. В растворах с ингибиторами В-2 и Солинг эффективная энергия активации меньше, чем в фоновом растворе. Это может быть связано с изменением механизма процесса или ростом степени заполнения поверхности при увеличении температуры. Однако, в любой изучаемой среде коррозионный процесс протекает в условиях кинетического контроля ($E_{\text{акт}} > 40$ кДж/моль).

Все исследованные ингибиторы можно отнести к ингибиторам смешанного типа, поскольку они снижают скорость обеих частных электродных реакций, рис. 5.

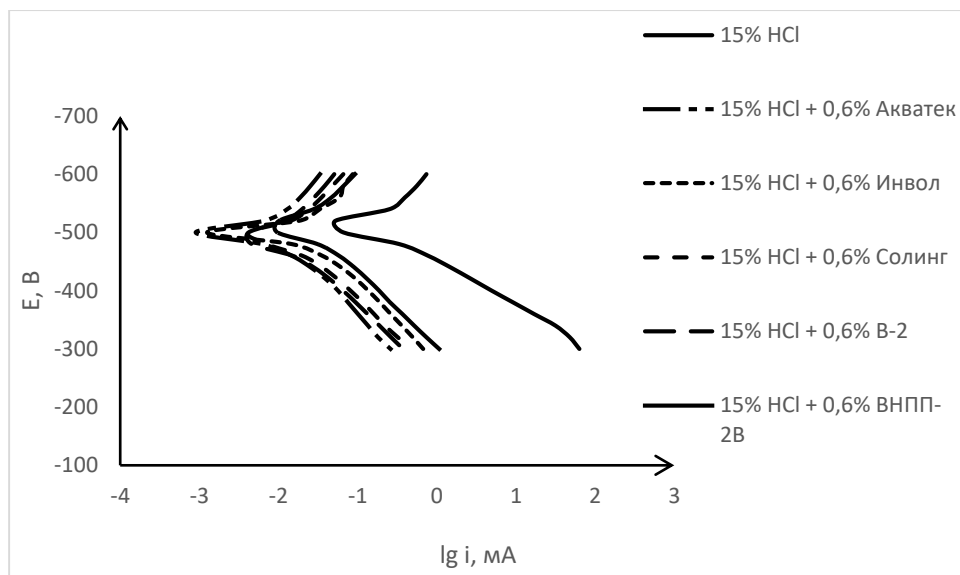
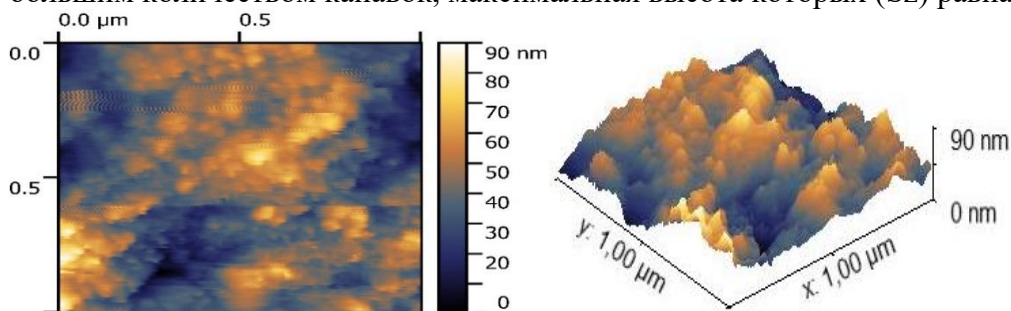
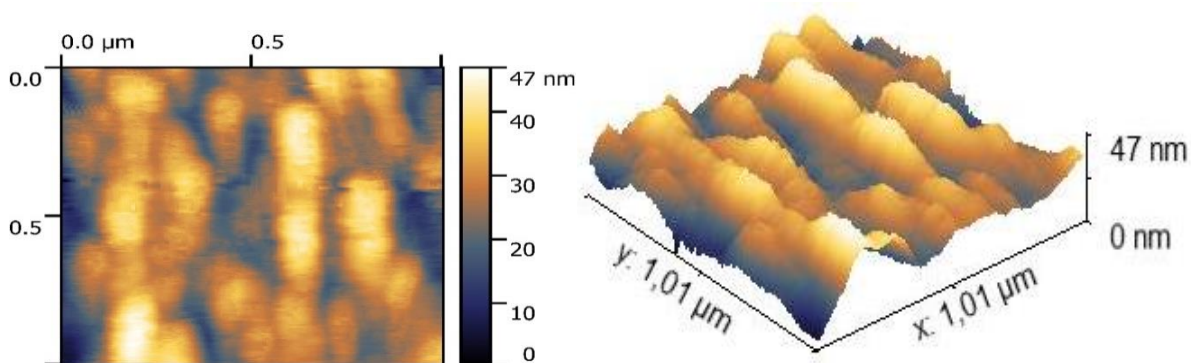


Рис. 5. Поляризационные кривые на Ст3 в солянокислых растворах без ингибитора и в присутствии ингибиторов ($C_{инг} = 0,6\%$).

Поверхность некоторых образцов Ст3 исследовали, используя метод атомно-силовой микроскопии (PHYWE COMPACT AFM). Обрабатывали изображения в программе GWYDDION. Согласно результатам атомно-силовой микроскопии поверхность образца, выдержанного в растворе 15% соляной кислоты, имеет неоднородную топографию с большим количеством канавок, максимальная высота которых (S_z) равна 90 нм, рисунок ба.



а) выдержанный в фоновом растворе (15% HCl)



б) выдержанный в растворе 15% HCl + 0,6% ВПП-2В

Рис. 6. Поверхность образцов в фоновом растворе (а) и в присутствии ингибитора (б)

Поверхность образцов Ст3 в водных растворах 15% HCl в присутствии ингибитора ВНПП-2В (рис.6б) при комнатной температуре характеризуется максимальной высотой канавок (Sz) 47 нм. При переходе от образца, выдержанного в фоновом растворе, к образцу из солянокислого раствора с ингибитором наблюдается уменьшение глубины канавок и некоторое сглаживание поверхности стали. Согласно данным обработки изображений поверхностей образцов, выдержанных в растворах в присутствии ингибитора обнаружены наноразмерные образования, средний размер которых изменяется от 40 до 50 нм. Этот факт позволяет предположить адсорбцию молекул ингибитора на поверхности металла.

Таким образом, исследованные ингибиторы обеспечивают высокую степень защиты стали в 15%-ном растворе соляной кислоты и ее смеси с плавиковой кислотой. Ингибиторы ВНПП-2В и Инвол препятствуют образованию питтингов в смеси кислот. Все промышленные ингибиторы являются ингибиторами смешанного типа и действуют по активационно-блокировочному механизму.

Список использованной литературы

1. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах /Е.С. Иванов. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
2. Бережная А.Г., Чернявина В.В., Крючкова О.Е. К вопросу о модификации промышленного ингибитора ВНПП для защиты низкоуглеродистой стали в концентрированных солянокислых средах//Коррозия: материалы, защита. 2019. № 3. С.23.
3. Бережная А.Г., Чернявина В.В., Астахова Л.М. Новые ингибиторы для защиты низкоуглеродистой стали в солянокислых растворах// Коррозия: материалы, защита. 2020. № 2. С.33-38.

УДК 622.279.002.5:620.193

ББК 24.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 20 В ПРИСУТСТВИИ
ПОВЫШЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
НЕФТИ**

**STUDY OF THE RATE OF CORROSION OF STEEL 20 IN THE PRESENCE OF
INCREASED CONTENT OF ORGANIC CHLORINOUS COMPOUNDS IN OIL**

*Газрати И.Б., Вансинвин Н. З., Нefeldов А.Н., Акурпекова А.К., Абиьмагжанов А.З.
Gazrati I.B., Vansinvin N.Z., Nefedov A.N., Akurpekova A.K., Abilmagzhanov A.Z.*

*АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского» (Казахстан, г. Алматы)
"D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC (Kazakhstan, Almaty)
E-mail: a.akurpekova@ifce.kz*

Аннотация. В работе приведены данные по скорости коррозии стали 20 в присутствии хлорорганических соединений в нефти. Показано, что при увеличении концентрации хлорорганических соединений скорость коррозии стали увеличивается. Установлено, что при добавке ингибитора при концентрациях CCl_4 0,01 и 0,05% скорость коррозии снижается, а при концентрации CCl_4 0,03% скорость коррозии не меняется.

Abstract. The paper presents data on the corrosion rate of steel 20 in the presence of organochlorine compounds in oil. It is shown that with an increase in the concentration of organochlorine compounds, the corrosion rate of steel increases. It was found that with the addition of an inhibitor at CCl_4 concentrations of 0.01 and 0.05%, the corrosion rate decreases, while at a CCl_4 concentration of 0.03%, the corrosion rate does not change.

Ключевые слова: Коррозия, нефть, хлорорганика, сталь, скорость коррозии.
Key words: Corrosion, oil, organochlorine, steel, corrosion rate.

Проблема коррозии технологического оборудования актуальна на сегодняшний день. Это обусловлено тем, что данное явление приводит к выходу из строя многих видов машин, сооружений и изделий, отрицательно сказывается на экономике предприятия. В результате коррозии возникают утечки нефтепродуктов, газов, различных химических веществ, которые приводят к загрязнению окружающей среды и возникновению аварийных ситуаций. Поэтому очень важно применять меры, способствующие снижению коррозии оборудования, используемого в нефтепереработке [1-3]. Независимо от месторождения добываемая нефть всегда содержит различные компоненты, которые способствуют коррозии: вода, газ, механические примеси, серосодержащие вещества, хлориды и т.д. [4, 5].

Даже после полного удаления из нефти неорганических хлоридов с помощью электрообессоливающих установок при перегонке наблюдается коррозия ректификационных колонн, трубопроводов, конденсационно-холодильного и прочего оборудования.

К коррозионно-опасным веществам наряду с неорганическими хлоридами относятся хлорсодержащие органические соединения (ХОС). Их негативное воздействие обусловлено образованием хлористого водорода при переработке нефти в ходе таких процессов, как дистилляция, гидрирование, каталитический риформинг, замедленное коксование, каталитический крекинг и т.п., которые проводят в условиях высокой температуры и давления [6].

В процессе гидроочистки от сернистых соединений хлорорганика вступает в реакцию с водородом. Продуктом такой реакции является хлористый водород, который при контакте с небольшим количеством воды образует достаточно концентрированный раствор соляной кислоты. Причем его количество, как правило, заметно выше по сравнению с хлористым водородом, образующимся при гидролизе хлорсодержащих неорганических соединений.

Таким образом, присутствие хлорорганических соединений в нефти представляет серьезную проблему для нефтеперерабатывающей отрасли.

В связи с этим возникает необходимость изучения влияния повышенного содержания хлорорганических соединений на коррозию технологического оборудования, а также решений, которые могут быть использованы для уменьшения влияния присутствия повышенного содержания хлорорганических соединений на коррозию технологического оборудования.

Цель работы – изучение влияния хлорорганического соединения на коррозию стали 20 в нефти.

Экспериментальная часть

Исследования влияния хлорорганических соединений в нефти проводили гравиметрическим методом с расчетом скорости коррозии образцов металла, изготовленных из стали 20. Коррозионной средой была нефть после обработки на ЭЛОУ. В качестве ХОС использовался четыреххлористый углерод марки «чда».

Металлические образцы изготавливались в виде колец, которые нанизывались на стержень, изготовленный из фторопласта, и помещались в реакционный сосуд, выполненный из нержавеющей стали. При этом часть металлических образцов была покрыта нефтью, а остальная часть находилась над нефтью.

Реакционные сосуды помещались в термостат, в котором поддерживалась температура 150°C. В каждом режиме проводилось не менее двух параллельных испытаний на образцах в количестве четырех для каждого испытания.

Время испытания образцов было 4 часа. Площадь поверхности образцов составляла $5,589 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. В качестве ингибитора кислотной коррозии был использован образец ингибитора коррозии DODIGEN 481 с концентрацией 50 ppm в жидкой фазе.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены величины скорости коррозии в жидкой и газовой среде при 4 –х концентрациях четыреххлористого углерода на обессоленной нефти: 0; 0,01; 0,03; 0,05%, $T=150^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Скорость коррозии в жидкой и газовой среде при 4 разных концентрациях CCl_4 на обессоленной нефти: 0; 0,01; 0,03; 0,05%

№ образца	Концентрация CCl_4 , %	Скорость коррозии в среде V_k , $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Средняя скорость коррозии в среде $V_{k, \text{ср}}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$
В жидкой среде			
1	0	0	0,02±0,03
2	0	0,045	
В газовой среде			
3	0	0	0,05±0,07
4	0	0,089	
В жидкой среде			
1	0,01	0,134	0,179±0,07
2	0,01	0,224	
В газовой среде			
3	0,01	0,134	0,09±0,07
4	0,01	0,045	
В жидкой среде			
1	0,03	0,492	0,51±0,04
2	0,03	0,537	
В газовой среде			
3	0,03	0,089	0,07±0,04
4	0,03	0,045	
В жидкой среде			
1	0,05	0,849	0,89±0,07
2	0,05	0,939	
В газовой среде			
3	0,05	0,224	0,157±0,10
4	0,05	0,089	

Как следует из данных таблицы 1, при увеличении концентрации четыреххлористого углерода скорость коррозии растет.

По полученным данным на обессоленной нефти был построен график зависимости скорости коррозии стали 20 от концентрации ХОС для образцов, находящихся в жидкой и газовой средах.

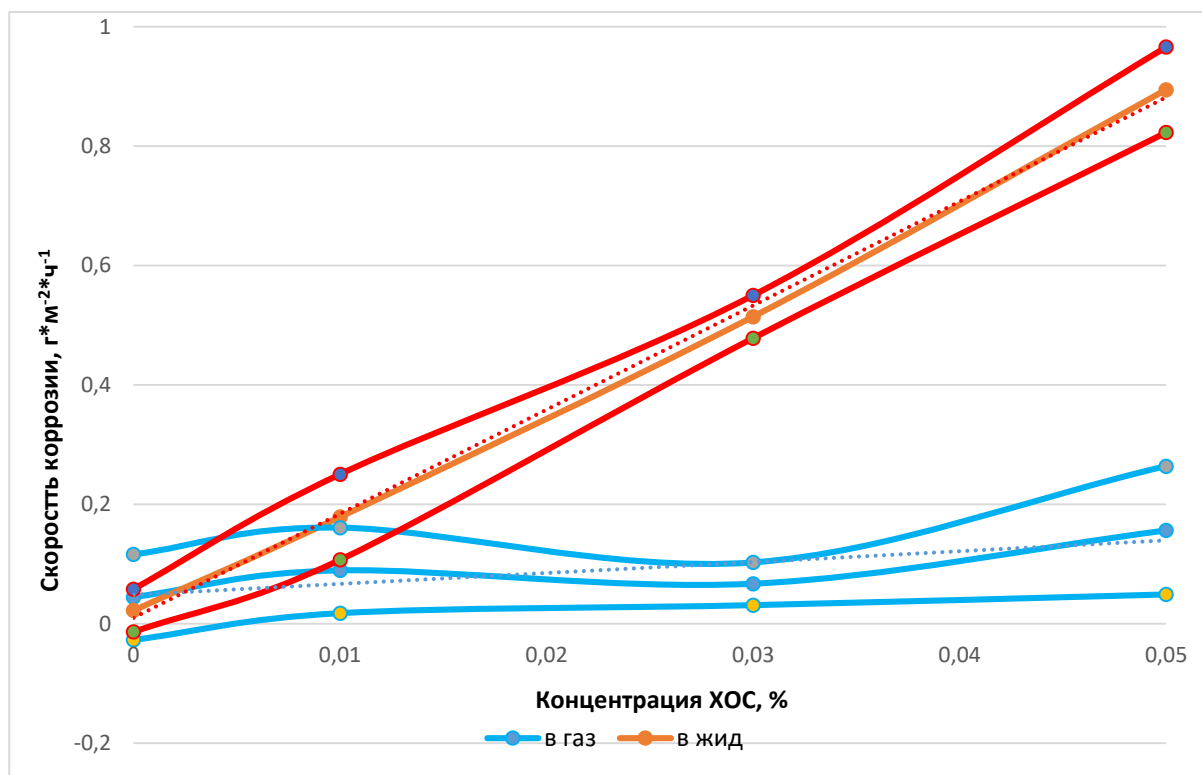


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали 20 от содержания CCl_4 в обессоленной нефти

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации хлорорганических соединений скорость коррозии стали 20 в обессоленной нефти в присутствии четыреххлористого углерода увеличивается.

В обессоленной нефти скорость коррозии при температуре $150^{\circ}C$ и концентрации хлорорганических соединений до 0,05% достигает $0,89 \pm 0,07$ г*м⁻²*ч⁻¹ в жидкой среде и $0,16 \pm 0,10$ г*м⁻²*ч⁻¹ - в газовой среде.

В газовой среде тоже наблюдается рост коррозии, так как хлорорганические соединения выкипают до $150^{\circ}C$ и в условиях конденсации паров воды образуют соляную кислоту, которая вызывает электрохимическую коррозию металлов.

Влияние ингибитора коррозии DODIGEN 481 на скорость коррозии стали было исследовано при $T=150^{\circ}C$, концентрации ингибитора 50 ppm, при 4 разных концентрациях хлорорганических соединений для сырой нефти: 0; 0,01; 0,03; 0,05%. В нефтяную среду перед испытаниями добавлялся ингибитор коррозии. Испытуемой средой служила обессоленная нефть после электродегидраторов с добавками четыреххлористого углерода и ингибитора коррозии DODIGEN 481. Проводилось не менее двух параллельных испытаний на 4-х металлических образцах. Время испытания образцов в испытуемой среде 4 часа.

В таблице 2 приведены величины скорости коррозии стали 20 в жидкой и газовой среде при концентрации ингибитора 50 ppm при 4 разных концентрациях хлорорганических соединений на обессоленной нефти: 0; 0,01; 0,03; 0,05%.

Таблица 2. Скорость коррозии $S_{\text{ингибитора}}=50$ ppm при 4 разных концентрациях хлорорганических соединений на обессоленной нефти: 0; 0,01; 0,03; 0,05%, $T=150^{\circ}\text{C}$.

№ образца	Концентрация CCl_4 %	Скорость коррозии в среде $V_k, \text{г}^*\text{м}^{-2}*\text{ч}^{-1}$	Средняя скорость коррозии $V_{k,\text{ср}}, \text{г}^*\text{м}^{-2}*\text{ч}^{-1}$
С ингибитором			
1	0,01	0,268	0,22±0,07
2	0,01	0,179	
Без ингибитора			
3	0,01	0,313	0,34±0,04
4	0,01	0,358	
С ингибитором			
1	0,03	0,402	0,43±0,04
2	0,03	0,447	
Без ингибитора			
3	0,03	0,402	0,49±0,14
4	0,03	0,581	
С ингибитором			
1	0,05	0,895	0,94±0,07
2	0,05	0,984	
Без ингибитора			
3	0,05	1,029	1,14±0,18
4	0,05	1,252	

Как видно из таблицы 2, с добавкой ингибитора при концентрациях CCl_4 0,01 и 0,05% скорость коррозии снижается, а при концентрации CCl_4 0,03% скорость коррозии была одинаковой для образцов 1 и 3 и уменьшилась для образца 2 по сравнению с образцом 4.

На рисунке 2 приведена скорость коррозии с ингибитором и без ингибитора в обессоленной нефти

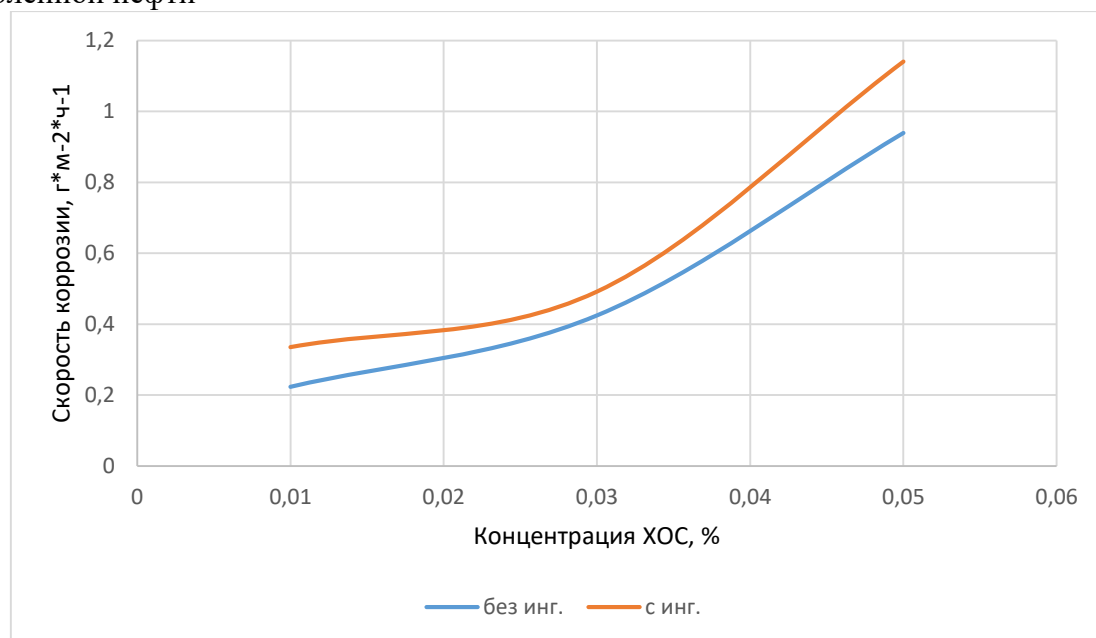


Рис. 2. Скорость коррозии с ингибитором и без ингибитора в обессоленной нефти

Как видно из рисунка, добавка ингибитора DODIGEN 481 не приводит в этих условиях к снижению скорости коррозии. Это явление можно объяснить тем обстоятельством, что ингибитор коррозии является нефтерастворимым ингибитором коррозии в то время как

коррозия в присутствии хлористоводородной кислоты протекает преимущественно в водной фазе, т.е. там, где концентрация ингибитора недостаточна для предотвращения коррозии.

В нефти после ЭЛОУ скорость коррозии стали 20 при температуре 150°C и концентрации $CCl_4 = 0,05\%$ в отсутствие ингибитора составляет $0,94 \pm 0,07 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, при концентрации ингибитора 50 ppm она равна $1,14 \pm 0,18 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Заключение

Проведено исследование гравиметрическим методом скорости коррозии стали 20 в нефти полученной после ЭЛОУ при температуре 150°C в присутствии CCl_4 . Показано, что при увеличении концентрации четыреххлористого углерода в жидкой фазе скорость коррозии растет, а в газовой среде почти не меняется. При добавке ингибитора при концентрациях CCl_4 0,01 и 0,05% скорость коррозии снижается, а при концентрации CCl_4 0,03% скорость коррозии не меняется.

Список использованной литературы

1. Бурлов В.В. Современные подходы к решению проблем защиты от коррозии оборудования на НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия 2016. № 3. С. 64-68.
2. Мальцева Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. Пенза. 2001. 211 с.
3. Подопригра А. А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. 2011. № 1. С. 105-112.
4. Кученев В. О. Сравнительные коррозионные испытания сталей повышенной эксплуатационной надежности в РУП (Республиканское Унитарное Предприятие) «Производственное объединение «Белоруснефть» // XIX Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления. Материаловедение и технологии обработки материалов. 2019. С.91-94.
5. Хуторянский Ф. М., Цветков А. Л. Инженерное сервисное сопровождение глубокого обезвоживания и обессоливания нефтей и химико-технологической защиты от коррозии конденсационно-холодильного оборудования // Промышленный сервис - №1 2011. – С. 49-55.
6. Татьяна О.С., Губайдулин Ф.Р., Судыкин С.Н., Абдрахманова Л.М. Особенности очистки нефти от хлорорганических соединений // Нефтяное хозяйство. 2020. №8. С. 103-105.

УДК 620.193

ББК 24.5

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
NEW INHIBITORS AGAINST HYDROGEN SULFIDE CORROSION OF CARBON STEEL

Л.Е. Цыганкова, А.А. Урядников, А.Е. Абрамов
 L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.E. Abramov

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, (Россия, г. Тамбов)
G.R. Derzhavin Tambov State University (Russia, Tambov)

Аннотация: Методами гравиметрии, потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии исследованы две ингибирующие композиции в имитатах пластовых вод, насыщенных H₂S и H₂S+CO₂. Оценена их защитная эффективность.

Abstract: The methods of gravimetry, potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy were used to study two inhibiting compositions in simulated stratum waters saturated with H₂S and H₂S + CO₂. Their protective effectiveness is assessed.

Ключевые слова: коррозия, сталь, ингибиторы, защита, сероводород, углекислый газ.
Keywords: corrosion, steel, inhibitors, protection, hydrogen sulfide, carbon dioxide.

Введение

При эксплуатации нефтегазовых месторождений актуальным является вопрос защиты от внутренней коррозии. Присутствие в добываемых и транспортируемых нефти и газе коррозионно-агрессивных H₂S и/или CO₂ совместно с водной фазой приводит к коррозионным разрушениям стальных трубопроводов и оборудования. Применение ингибиторов является одним из наиболее важных используемых методов защиты металлов от коррозии на нефтегазовых объектах [1-3]. Их номенклатура довольно широка и постоянно возрастает. Однако поиск новых ингибиторов постоянно продолжается. Многие разработчики ингибиторов используют смеси различных соединений, растворенные в специально подобранных растворителях. Важным является вопрос оценки критериев эффективности ингибиторов. Наиболее часто используются хорошо известные величины Z и γ:

$$Z, \% = 100[(K_0 - K_{инг}) / K_0] \quad (1)$$

$$\gamma = K_0 / K_{инг} \quad (2)$$

где K₀ и K_{инг} - скорость коррозии в отсутствие и присутствии ингибитора в растворах, соответственно.

Часто в публикациях не указывается продолжительность коррозионных испытаний при расчетах величин Z и γ. Однако известно, что в сероводородсодержащих средах скорость коррозии углеродистой стали снижается во времени как в отсутствие, так и особенно в присутствии ингибитора, что свидетельствует о защитной способности формирующейся на поверхности сульфидной пленки продуктов коррозии [4-6]. Поэтому результаты расчета величины Z, по данным суточных и, например, десятисуточных коррозионных испытаний, будут заметно различаться. В [4] предлагается следующая система критериев оценки эффективности ингибиторов:

Величина Z, %	≥90%	75 ≤ Z < 90	50 ≤ Z < 74	Z < 50
Оценка	Отлично	Хорошо	Средне	Слабо

Однако, следует иметь в виду, что в сероводородных средах эти величины характеризуют суммарный защитный эффект ингибитора и пленки нерастворимых продуктов коррозии. Это характерно для любых сред, где возможно образование нерастворимых продуктов коррозии на поверхности металла, на которых адсорбируются молекулы ингибитора или продукты его деструкции.

Целью данной работы является исследование защитной эффективности новых ингибирующих композиций в условиях сероводородной и сероводородно-углекислотной коррозии углеродистой стали.

Методика эксперимента

Коррозионные, поляризационные и импедансные измерения проводились при комнатной температуре на образцах стали Ст3 с составом, масс. %: С - 0,2; Мп - 0,5; Si - 0,15; Р - 0,04; S - 0,05; Сг - 0,30; Ni - 0,20; Cu - 0,20; Fe - 98,36. Используются среды, имитирующие пластовые воды: NACE - среда, используемая Национальной Ассоциацией инженеров-коррозионистов США, состава, г/л: NaCl - 5; CH₃COOH - 0,25 и модельная пластовая вода М1, имитирующая состав пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения, г/л: NaCl - 17; CaCl₂ - 0,2; MgCl₂·6H₂O - 0,2; NaHCO₃ - 0,8. В эти среды вводились сероводород (400 мг/л) и оксид углерода (IV) (1 избыточная атмосфера). Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе путем введения рассчитанных количеств Na₂S и HCl с контролем концентрации иодометрически. CO₂ закачивался из баллона высокого давления.

Гравиметрические коррозионные испытания продолжительностью 24 часа проводились в герметичных пластмассовых емкостях объемом 1 л. Поляризационные и импедансные измерения проводили в трехэлектродной герметичной пластмассовой ячейке после 15 минут выдержки рабочего электрода в растворе. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод - платиновый. Потенциодинамическая поляризация проводилась со скоростью развертки потенциала 0,66 мВ/сек с использованием потенциостата IPC-Pro (разработка ИФХЭ РАН).

Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 10 кГц - 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView, позволяющей выполнять расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. Расчеты повторялись многократно с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение s ; эквивалентная схема удовлетворительна при $s \leq 5\%$.

В качестве ингибиторов использовали следующие композиции веществ:

№2: Сложные имидазол эфиры, фосфаты с органическими радикалами, меркаптоспирт, этиленгликоли, спирт.

№6: Имидазолины, этоксилированные радикалами (жирных кислот), алкиламмонийные соли, этиленгликоли.

Исследовали концентрации ингибирующих смесей 25, 100 и 200 мг/л.

Защитный эффект ингибитора рассчитывали по формуле (1), по данным гравиметрических коррозионных испытаний, и по данным поляризационных измерений по формуле (3):

$$Z, \% = 100[(i_0 - i_{\text{инг}})/i_0], \quad (3)$$

где i_0 и $i_{\text{инг}}$ - токи коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворе, соответственно. Ток коррозии рассчитывался на основе экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

В таблице 1 приведены величины скорости коррозии и защитного эффекта ингибирующих смесей №2 и №6 в среде NACE с 400 мг/л H₂S и при одновременном присутствии H₂S (400 мг/л) и CO₂ (1 изб ат).

Таблица 1. Значения скорости коррозии и защитного эффекта ингибиторов № 2 (числитель) и №6 (знаменатель) в среде NACE с 400 мг/л H₂S и H₂S + CO₂

Добавка	C _{инг} , мг/л	K, г/м ² ·час	Z, %
H ₂ S	25	0,267/0,272	34/33
	100	0,205/0,206	49/49
	200	0,155/0,110	62/73
CO ₂ + H ₂ S	25	0,191/0,159	24/37
	100	0,154/0,133	39/47
	200	0,120/0,121	52/52

Как следует из таблицы 1, защитный эффект в среде NACE, по классификации [7], $50\% \leq Z < 74\%$ характеризуется средней эффективностью, которая достигается только при концентрации 200 мг/л, причем в присутствии H₂S+ CO₂ для ингибитора № 2 он на 10% , а для ингибитора №6 - на 20% ниже, чем в сероводородной среде.

В таблице 2 приведены данные для исследуемых ингибиторов в модельной пластовой воде М1 в присутствии H₂S и H₂S + CO₂.

Таблица 2. Значения скорости коррозии и защитного эффекта ингибиторов № 2 (числитель) и № 6 (знаменатель) в среде М1 с 400 мг/л H₂S и H₂S + CO₂

Добавка	C _{инг} , мг/л	K, г/м ² ·час	Z, %
H ₂ S	25	0,203/0,154	19/39
	100	0,084/0,121	67/52
	200	0,043/0,096	83/62
CO ₂ + H ₂ S	25	0,337/0,304	44/49
	100	0,235/0,260	61/57
	200	0,337/0,190	44/68

Из приведенных данных следует, что ингибитор № 2 проявляет в среде М1 несколько более высокую защитную эффективность, чем в NACE. В сероводородной среде наиболее высокий защитный эффект (83%) по-прежнему наблюдается при максимальной исследуемой концентрации, а в сероводородно-углекислотной - при 100 мг/л ингибитора.

Ингибитор №6 в среде М1 более эффективен в присутствии H₂S + CO₂, чем в чисто сероводородной среде, опять же при максимальной исследованной концентрации, но разница не слишком велика. Характеризуется средней эффективностью по классификации [7].

Поляризационные кривые в исследуемых средах подтверждают эффективность ингибиторов. В среде NACE с 400 мг/л H₂S в присутствии как ингибитора № 2, так и № 6, наблюдается торможение катодного процесса (рис. 1). И при одновременном присутствии H₂S и CO₂ также в ингибированных растворах замедляется катодный процесс. В среде М1 с 400 мг/л H₂S присутствие ингибитора вызывает замедление анодного процесса (Рис.2).

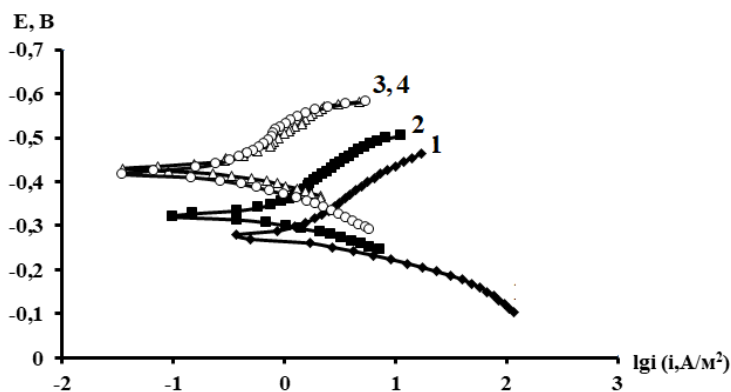


Рис.1. Поляризационные кривые на СтЗ в среде NACE с 400 мг/л H₂S в отсутствие и присутствии ингибитора №6, мг/л: 1 - 0; 2 - 25; 3 -100; 4 - 200.

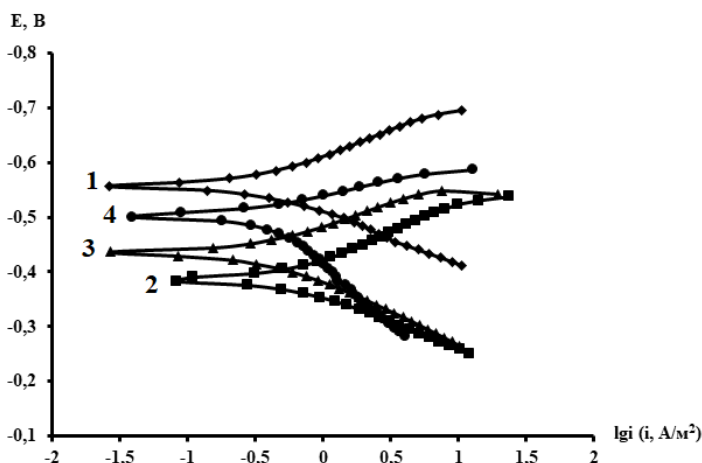


Рис. 2. Поляризационные кривые на Ст3 в среде М1 с 400 мг/л H₂S в присутствии ингибитора №2, мг/л: 1 - 0; 2 - 25; 3 - 100; 4 - 200.

В таблицах 3 и 4 приведены кинетические параметры поляризационных кривых и величины Z ингибиторов, рассчитанные по токам коррозии.

Таблица 3. Влияние ингибитора №6 на ток коррозии и кинетические параметры стали Ст3 в среде NACE с 400 мг/л H₂S.

Состав	E _{кор} , В	b _к , В	b _а , В	i _{кор} , А/м ²	Z _{кор} %
фон	-0,28	0,114	0,057	0,6557	-
25 мг/л	-0,32	0,112	0,051	0,3491	47
100 мг/л	-0,39	0,110	0,056	0,2178	67
200 мг/л	-0,40	0,110	0,060	0,0794	88

Таблица 4. Влияние ингибитора №2 на ток коррозии и кинетические параметры стали Ст3 в среде NACE с 400 мг/л H₂S

Состав	E _{кор} , В	b _к , В	b _а , В	i _{кор} , А/м ²	Z _{кор} %
фон	-0,28	0,114	0,057	0,6557	-
25 мг/л	-0,39	0,107	0,057	0,4036	39
100 мг/л	-0,42	0,110	0,050	0,1199	82
200 мг/л	-0,33	0,105	0,061	0,0954	86

Сопоставление приведенных в таблицах 3 и 4 величин Z с рассчитанными по гравиметрическим данным свидетельствует о некотором превышении первых. Это объяснимо, поскольку электрохимические данные получены после 15 мин экспозиции электрода в растворе, а гравиметрические - по результатам 24 часов пребывания в растворе. К тому же, как уже отмечалось выше, скорость коррозии снижается во времени в сероводородных средах. Подобная картина характерна и для других случаев.

Перейдем к рассмотрению результатов импедансных измерений. На рис. 3 приведены годографы, измеренные на стальном электроде в среде М1 с 400 мг/л H₂S в отсутствие и в присутствии ингибитора № 6. Диаметр годографов, измеренных в растворе с ингибитором, больше, чем в неингибированном растворе, и увеличивается с ростом концентрации ингибитора. Это свидетельствует об увеличении сопротивления в ингибированных растворах и, следовательно, снижении скорости коррозии. Годографы обработаны в соответствии с эквивалентной схемой, приведенной на рис. 4.

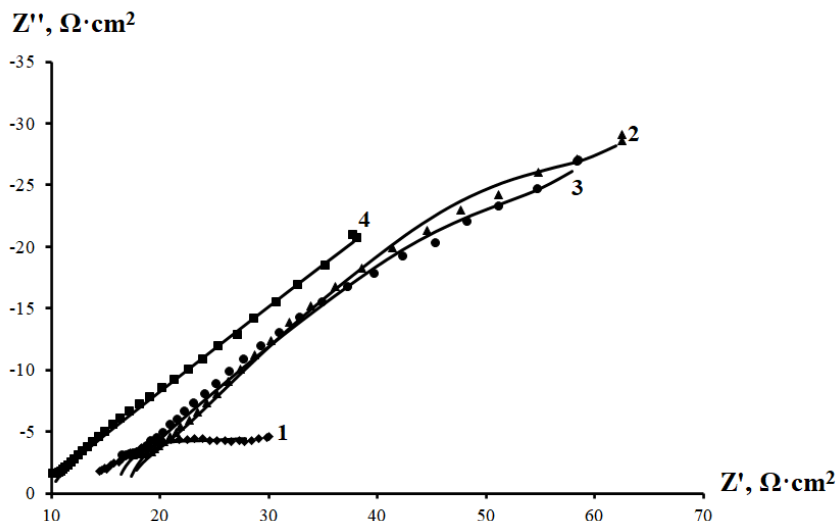


Рис. 3. Годографы, измеренные на стальном электроде в среде М1, содержащей 400 мг/л H_2S , в отсутствие (1) и присутствии 25 (2), 100 (3) и 200 (4) мг/л ингибитора № 6.

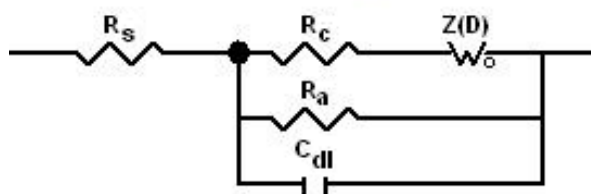


Рис. 4. Эквивалентная схема, моделирующая поведение углеродистой стали при потенциале коррозии в исследуемых растворах, насыщенных сероводородом.

Таблица 5. Численные значения элементов эквивалентной схемы при $E_{кор}$ стального электрода в среде М1, содержащей 400 мг/л H_2S и добавки ингибитора №6.

Элемент	Фон	Концентрация ингибитора, мг/л		
		25	100	200
R_s , Ом	16	17	10	10
C_{dl} , мкФ/см ²	9,5	1,59	1,93	1,31
R_c , Ом·см ²	7	3,78	3,1	7
R_d , Ом·см ²	138	186	174	197
τ_d , с	93	15,8	147	21
ρ_d	0,48	0,55	0,41	0,51
R_a , Ом·см ²	25	156	194	814

Анализ численных значений элементов эквивалентной схемы (Таблица 5) свидетельствует об увеличении сопротивления переноса заряда в анодном процессе R_a при введении и росте концентрации ингибитора, указывая на торможение анодного процесса, что согласуется с данными поляризационных измерений. Сопротивление переноса заряда в катодном процессе R_c меняется незначительно. А емкость двойного электрического слоя C_{dl} снижается с ростом концентрации ингибитора (при небольшом разбросе значений). Это свидетельствует об адсорбции ингибитора.

ВЫВОДЫ

1. Методами гравиметрии, потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии исследована эффективность ингибирующих композиций по отношению к коррозии углеродистой стали в сероводородных и сероводородно-углекислотных имитатах пластовых вод НАСЕ и Самотлорского нефтяного месторождения.

2. Исследуемые ингибирующие композиции проявляют, в основном, среднюю эффективность порядка $50\% \leq Z < 74\%$ при концентрации 200 мг/л.

3. В среде НАСЕ обе ингибирующие композиции вызывают торможение катодного процесса, в среде М1, наоборот, анодного.

Экспериментальные результаты получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

References

1. Kantyukov R.R., Zapevalov D.N., Vagapov R.K. Hazard Assessment of the Internal Carbon Dioxide Corrosion of the Field Pipelines at the Gas and Gas Condensate Fields. *Bezopasnost' Truda v Promyshlennosti*. 2021. № 2. P. 56-62 (In Russian). doi:10.24000/0409-2961-2021-2-56-62
2. Vagapov R. K., Zapevalov D.N. Corrosion Activity of Operating Conditions for the Steel Equipment and Pipelines in the Plants Extracting CO₂-Containing Gases // *Metallurgist*. 2021. V. 65. P. 50–61. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01132-x>
3. Vagapov R.K., Bizyaeva V.S., Kichigin V.I. Selection of corrosion inhibitors for the protection of oil production equipment // *Protection of metals*. 2007. V. 43. № 7. P. 643-647. <https://doi.org/10.1134/S0033173207070053>
4. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Kuznetsova E., Kichigin V.I. Inhibition of carbon steel corrosion in media with H₂S studied by impedance spectroscopy method. // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. № 3-4. P. 303-306.
5. E. Abelev, T.A. Ramanarayanan, Bernasek S.L. Iron corrosion in CO₂/brine at low H₂S concentrations: an electrochemical and surface science study. // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. № 9. P.C331-C339.
6. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and N.V. Shel. Addition of surface polysulfide film to the inhibitor protective action against hydrosulfide corrosion of carbon steel. // *Surf. Interface Anal.* 2010, V. 42, № 6, P. 626-628. DOI 10.1002/sia.3206
7. Киченко С.Б., Киченко А.Б. К вопросу об оценке комплексной эффективности ингибиторов коррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. 2005. № 3 (37). С. 24-28.
Kichenko S.B., Kichenko A.B. On the assessment of the complex effectiveness of corrosion inhibitors // *Practice of Anticorros. Protect.*, 2005. № 3 (37). С. 24-28. (In Russian).

УДК 620.193

ББК 24.5

**К ВОПРОСУ ОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ
НА ОСНОВЕ МАСЛЯНЫХ ПЛЕНОК
TO THE QUESTION OF ANTI-CORROSION PROTECTION OF METALS WITH
COMPOSITIONS BASED ON OIL FILMS**

Н.В. Шель

N.V. Shel

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)

Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

E-mail: vits21@mail.ru

Аннотация: Рассмотрены теоретические положения создания малокомпонентных антикоррозионных составов на масляной основе, формирующих на металлах тонкие защитные пленки. В частности, сформулирована концепция требований к таким материалам, оценена роль природы растворителя-основы и ингибирующих добавок, структуры пленки

Abstract: The theoretical foundations of the creation of low-component oil-based anticorrosive compositions that form thin protective films on metals are considered. In particular, the concept of requirements for such materials is formulated, the role of the nature of the solvent-support and inhibiting additives, and the structure of the film is estimated.

Ключевые слова: масляные пленки, малокомпонентные составы, структура, проницаемость

Keywords: oil films, low-component compositions, structure, permeability

Введение

Углеводородные пленки, прежде всего, на базе нефтяных масел многие десятилетия с различным успехом используются в качестве защитных покрытий металлов в условиях их атмосферной коррозии. В одних случаях применяются товарные продукты, содержащие многочисленные, в том числе и антикоррозионные присадки, как правило, недостаточно эффективные [1-4], в других – дополнительно вводимые ингибиторы [3, 4]. Такие добавки часто содержат значительное число компонентов, представляющих собой различные классы химических соединений [1], что значительно снижает их технологичность. В одних случаях присадки резко повышают кинематическую вязкость составов, что приводит к необходимости их разогрева при консервации [6, 7], в других – ведут к существенному снижению класса опасности (с 4-го до 2-го) [5]. Но всегда подбор таких добавок носил случайный характер, не имел достаточного научного обоснования, что приводило к неоправданным финансовым затратам [8].

Систематическое исследование структуры масляных пленок началось с 1980 г под руководством д.х.н., профессора Вигдоровича Владимира Ильича, прежде всего, на химических кафедрах Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и в лаборатории хранения и защиты от коррозии сельскохозяйственной техники ВНИИТиН, г. Тамбов и сразу приобрело комплексный характер [9].

На первом этапе были сформулированы концептуальные требования, предполагающие создание малокомпонентных антикоррозионных составов, отвечающих следующим условиям [5, 8]:

1. Достаточная эффективность с учетом того, что совершенно не оправдано стремление к достижению защитной эффективности более 92-93 %.

2. Экономичность, что характеризуется себестоимостью, расходными коэффициентами технологического использования готовой формы.

3. Экологическая чистота. Основным, хотя и достаточно трудно выполнимым условием является отсутствие в составе смесевых ингибиторов компонентов, токсичность которых превышает 4-й класс опасности.

4. Возможность варьировать уровень защитной эффективности. Иначе говоря, концентрация ингибирующих добавок в защитной композиции должна легко меняться, чтобы быть адекватной коррозионной агрессивности среды.

5. Минимизация числа компонентов комбинированных ингибиторов или антикоррозионных присадок.

6. Наличие отечественной сырьевой базы.

Затем началось изучение влаго- и газопроницаемости тонких углеводородных пленок, кинетики и механизма протекающих под ними электродных реакций, характерных для корродирующих металлов, структуры пленок и влияние других факторов на их защитную эффективность [10-29].

В 2006 -2014 г на базе обширных экспериментальных данных, полученных широким коллективом исследователей под руководством В.И. Вигдоровича, был сформулирован целый ряд теоретических положений, позволивших разработать методологические основы создания защитных масляных композиций различного состава, в том числе и на базе отработанных масел.

Теоретические основы создания антикоррозионных малокомпонентных защитных материалов на масляной основе.

Еще в ранних работах [5, 9] В.И. Вигдоровичем были высказаны соображения в защиту использования малокомпонентных защитных составов. Такой подход обусловлен следующим:

- максимальной возможностью использовать малотоксичные наполнители;
- надежностью варьирования концентрации активного начала смесового наполнителя и оценки его эффективности. Вместе с тем, понятие «смесового наполнителя» вступает в противоречие с идеей использования малокомпонентных защитных составов. О разрешении этого противоречия речь пойдет несколько ниже.

- возможностью избежать взаимовлияния компонентов ингибирующего наполнителя, которое может носить как положительный (синергетическое влияние на защитное действие составляющих присадки), так и негативный антагонистический эффект [10, 19, 29], методы учета которого в настоящее время отсутствуют.

В целях разрешения противоречия между многокомпонентным наполнителем и малокомпонентным защитным составом отметим, что подобными ингибирующими коррозию наполнителями должны быть отработанные продукты, например, кубовые остатки химических производств (синтетических жирных кислот, высокомолекулярных моно- и диаминов (предельных и непредельных с углеводородным радикалом, состава C₁₇-C₂₉) [30-32]. Подобные кубовые остатки практически всегда представлены единым классом химических соединений. Именно продукты, не требующие дополнительных операций, рассматриваются как технологически один «компонент», так как в растворитель-основу они входят единым составом без предварительного смешения либо поочередного введения в образующуюся защитную пленку композиции.

Конечно, в химическом отношении формально такой антикоррозионный продукт является многокомпонентным, но в технологическом – он однокомпонентен как по характеру использования, так и по возможности учета интегральной токсичности и уровня взаимовлияния составляющих.

В пределе такой малокомпонентный защитный состав является «двухкомпонентным». В случае масляных композиций – это товарные [10-14] или отработанные [33-36] масла и соответствующий маслорастворимый смесовой ингибитор (КОСЖК [14], эмульгин [20], либо индивидуальный продукт (например, гексадециламин [27])). Естественно, такая ингибирующая добавка должна быть универсальной. При этом под универсальностью подобных компонентов антикоррозионных консервационных составов понимается их способность противодействовать сразу нескольким факторам, стимулирующим коррозию:

повышенной относительной влажности воздуха вплоть до 100 %-й, что характерно для тропического или морского климата, высокому содержанию в атмосфере микропримесей (SO_2 , HCl , H_2S) или каких-либо иных стимуляторов коррозии.

К факторам универсальности относятся: достаточная эффективность в условиях кислородной деполяризации и в присутствии других потенциальных катодных деполяризаторов (например, SO_2). Существенное значение имеют и иные показатели ингибирующих наполнителей, в частности, их загущающая способность. При этом загустители должны формировать достаточно тонкие защитные пленки (порядка 20-30 мкм), что снижает расходные коэффициенты защитных материалов, способствует созданию составов, характеризующихся подходящими вязкостно-температурными зависимостями, что определяет технологичность нанесения консервационных составов различными методами (кисть, вакуумное или воздушное распыление и др.) и невысокие затраты электроэнергии (нанесение защитных составов при их разогреве до невысоких температур ($t \leq 60^\circ\text{C}$) либо вообще без предварительной термической обработки (естественный температурный режим). Дополнительно следует отметить, что подобные технологические однокомпонентные наполнители позволяют избегать негативного взаимовлияния, характерного для многокомпонентных присадок, на их совместимость с растворителем-основой.

Были разработаны и исследованы в качестве защитных материалов против атмосферной коррозии металлов композиции на основе отработанных нефтяных масел, на основе подсолнечного и рапсового масел, а также их отстоев, составы на основе индустриального И-20А и трансформаторного масел, синтетических масел. Созданы маслорастворимые полифункциональные присадки ТВК-1, эмульгин, гидразекс, техновит. Исследованы составы для защиты металлов в условиях повышенной концентрации оксида серы (IV). На основе отработанного моторного масла с 75%-м содержанием цинкового порошка для защиты от атмосферной коррозии металлических изделий предложены консервационные материалы, обладающие двойным защитным эффектом: блокировочным и протекторным электрохимическим.

Результаты исследований защитной эффективности против атмосферной коррозии металлов малокомпонентных консервационных материалов на масляной основе, выполненных в кандидатских и докторских диссертациях под руководством Владимира Ильича, опубликованы также в его четырех монографиях в 2012-2015 гг [37-40].

Исследования коррозионного и электрохимического поведения металлов, покрытых пленками масляных композиций, неизбежно привели к постановке вопроса о механизме электродных процессов, протекающих под пленками масляных композиций. И Владимир Ильич осуществляет ряд экспериментов, позволяющих ответить на этот вопрос. На меди, покрытой, по визуальным данным, сплошной масляной пленкой, в кислых водных хлоридных средах механизм анодного растворения не отличается от такового в отсутствие масляного покрытия: имеет место одно и то же кинетическое уравнение, кинетика процесса так же не зависит от величины pH ($d\lg i_a/dpH = 0$). Отсутствие существенной величины омической составляющей при поляризационных измерениях указывает на высокую электрическую проводимость масляных пленок с диэлектрической проницаемостью порядка 2. Процесс электрохимической коррозии металлов и протекание парциальных электродных реакций свидетельствуют о возникновении двойного электрического слоя на границе с металлом. Эти экспериментальные данные могут быть непротиворечиво объяснены, если допустить наличие несплошностей (капилляров) в углеводородных пленках. При движении ассоциатов воды, гидратированных ионов и громоздких молекул ингибиторов, они оказывают расклинивающее действие, которое позволяет расширять несплошности на пути продвижения. По мере прохождения частиц поры вновь сжимаются до исходных размеров. Этим, по отношению к расклинивающему эффекту, поры масляных мягких пленок отличаются от пор твердых, достаточно жестких адсорбентов.

Вопрос о проницаемости масляных пленок для воды, растворов, кислорода, SO_2 , крупных молекул ингибиторов подробно излагается в указанных четырех монографиях.

Список использованной литературы

1. Шехтер Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла, смазки). М.: -Л.: Химия, 1964.
2. Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданова Т.И., Милованов В.Д. Рабоче-консервационные смазочные материалы. М: Химия. 1979. 256 с.
3. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М.: Химия. 1984. 248 с.
4. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Химмотология. М.: Химия. 1986. 368 с.
5. Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. Система требований к консервационным материалам, используемым в сельскохозяйственном производстве // Техника в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 24 - 25.
6. Таныгина Е.Д., Вигдорович В.И., Петрова О.С. Влияние природы растворителя на реологические характеристики составов, содержащих гидразекс-89 // Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 6. С. 103 - 108.
7. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Петрова О.С. Защитная эффективность композиций ПВК в индустриальном масле И-20А // Практика противокоррозионной защиты. 2002. № 4 (26). С. 16 - 22.
8. Батраков В.В., Вигдорович В.И. Техничко-экономические аспекты использования ингибиторов коррозии металлов // Ингибиторы коррозии металлов. М.: -Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 1995. С. 6 - 21.
9. Вигдорович В.И. Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 4 (14). С. 9 - 13.
10. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д. Влияние состава и структуры карбоновых кислот на загущение сухих и обводненных масел // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 511 - 515.
11. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д., Болдырев А.В., Аванесова Х.М. Противокоррозионные свойства и загущающая способность маслорастворимой присадки ТВК-1 // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 6. С. 634 - 639.
12. Вигдорович В.И., Болдырев А.В., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Эффективность использования высших карбоновых кислот и алифатических аминов в качестве маслорастворимых антикоррозионных присадок и загустителей масел // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 611 - 619.
13. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Шель Н.В. Эффективность амидов высших карбоновых кислот в качестве загустителя масел и маслорастворимой антикоррозионной присадки // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 56 - 60.
14. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Жмырова Л.В., Цыганкова Л.Е. Кубовые остатки производства синтетических жирных кислот как полифункциональная присадка к маслам при создании консервационных материалов // Практика противокоррозионной защиты. 1996. № 2. С. 19 - 25.
15. Вигдорович В.И., Уварова Н.Н., Шель Н.В., Селеменев В.Ф. Загущающая способность оксиэтилированных аминов и соллюбилизация воды масляными композициями на их основе // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 538 - 543.
16. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Селеменев В.Ф., Уварова Н.Н. Роль водородных связей в загущении систем масло-ПАВ-Н₂O // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 6. С. 656 - 661.
17. Шель Н.В., Чивилева Л.В., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. Загущение индустриального масла олеинами и соллюбилизация воды композициями на их основе // Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки. 1998. Т. 3. № 4. С. 379 - 382.
18. Вигдорович В.И., Шель Н.В. Полифункциональные свойства и синергетическая активность ряда производных диметилгидразина в качестве присадок к малокомпонентным консервационным материалам // Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. № 4. С. 72 - 77.
19. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. Современный этап разработки малокомпонентных антикоррозионных консервационных материалов на масляной основе // Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 3 - 13.
20. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Крылова А.Г., Арзамасцев А.А., Массоперенос воды через масляные пленки антикоррозионной консервационной композиции на основе эмульгина // Химия и химическая технология. 1999. Т.42. № 5. С. 1, 6 - 50.
21. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Ермакова О.Н. Влияние добавок полиаминоамида ТВК-1 на влагопроницаемость его композиций с трансформаторным маслом // Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 2. С. 28 - 31.

22. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Ермакова О.Н., Тютюнюк В.М. Электрохимическое исследование механизма защитного действия композиций ТВК-1 и КОСЖК в трансформаторном масле как антикоррозионных материалах // Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 19 - 23.
23. Таныгина Е.Д., Вигдорович В.И., Бернацкий П.Н., Петрова О.С. Полифункциональные свойства ПВК // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. № 5. С. 28 - 33.
24. Таныгина Е.Д., Вигдорович В.И. Объемные свойства систем «н-октанол – гидразекс» и «н-гексан – гидразекс» // Химия и химическая технология. 200. Т. 44. № 5. С. 137 – 143.
25. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Ликсутина А.П., Стебенькова Е.Н. Влагопроницаемость масляных пленок, содержащих СЖК // Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 1. С. 41 - 45.
26. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д. Электрохимическая оценка защитной эффективности консервационных составов гидразекса-89 в н-гексане и н-октаноле // Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. № 2. С. 113 - 116.
27. Габелко Н.В., Вигдорович В.И. Адсорбция гексадециламина на углеродистой стали из масляной фазы // Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 2. С. 88 - 90.
28. Таныгина Е.Д., Вигдорович В.И., Петрова О.С. Влияние природы растворителя на реологические характеристики составов, содержащих гидразекс-89 // Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 6. С. 103 – 107.
29. Вигдорович В.И., Шель Н.В. теоретические основы и практика разработки малокомпонентных антикоррозионных консервационных составов на масляной основе // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 4. С. 427 – 434.
30. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е. Атмосферная коррозия и защита металлов неметаллическими покрытиями. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2011. 141 с.
31. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Прохоренков В.Д., Остриков В.В. Научные основы и практика создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработанных нефтяных масел и растительного сырья. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2012. 325 с.
32. Вигдорович В.И., Залиханов М.И., Остриков В.В., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Акользин А.П., Винокуров В.А., Мещеряков С.В. Снижение экологической опасности отработанных масел путем их переработки и утилизации. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2012. 164 с.
33. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Петрашев А.И., Вигдорович В.И., Епифанцев С.С. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами очистки. Сообщение 1. Оценка физико-химических свойств остаточных продуктов очистки и регенерации отработанных моторных масел // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4 (38). С. 40 - 50.
34. Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д., Князева Л.Г. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами их очистки. Сообщение 2. Электрохимические исследования // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4 (38). С. 50 – 58.
35. Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Епифанцев С.С. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами их очистки. Сообщение 3. Защитные свойства консервационных составов на основе отработанного моторного масла и ПООМ // Практика противокоррозионной защиты. 2006. № 1 (39). С. 16 - 22.
36. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Остриков В.В., Вигдорович В.И. Носители защитной эффективности отработанных моторных масел // Химия и технология топлив и масел 2006. № 1. С. 26 – 28.
37. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Прохоренков В.Д., Остриков В.В. Научные основы и практика создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработанных нефтяных масел и растительного сырья. Изд-во Першина Р.В. Тамбов. 2012. 324 с.
38. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Таныгина Е.Д., Шель Н.В., Зазуля А.Н. Антикоррозионные тонкопленочные материалы на основе индивидуальных парафиновых углеводородов. Изд-во Першина Р.В. Тамбов. 2013. 424 с.
39. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Князева Л.Г., Зазуля А.Н. Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями (теория, практика, экологические аспекты). М.: Изд-во «КАРТЭК» 2014. 220 с.
40. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н., Шель Н.В. Коррозия и защита металлов в условиях повышенной концентрации оксида серы (IV) и продуктов его гидратации. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2015. 364 с.

УДК 620.193:621.892
ББК 24.5

ЗАЩИТА МЕДИ СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В АТМОСФЕРЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СТИМУЛЯТОРОВ КОРРОЗИИ

PROTECTION OF COPPER WITH A SUPERHYDROPHOBIC COATING IN THE ATMOSPHERE WITH INCREASED CONTENT OF CORROSION STIMULATORS

Л.Е. Цыганкова^{1,2,5}, А.А. Урядников^{1,2}, А.В. Дорохов¹, А.Н. Дорохова², Н.А. Курьято¹
L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.V. Dorokhov, A.N. Dorokhova, N.A. Kur'yato

¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (Россия, г. Тамбов)

²Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, (Россия, г. Тамбов)

¹All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products (Russia, Tambov)

²G.R. Derzhavin Tambov State University (Russia, Tambov)

E-mail: vits21@mail.ru

Аннотация: Супергидрофобное покрытие было получено путем катодного осаждения меди на медной фольге с последующей выдержкой в 0,01 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 часа. Краевой угол смачивания покрытия водой составлял 155-157°. Коррозионные испытания образцов меди с полученным покрытием проведены в атмосфере с 100%-ой влажностью и присутствием стимуляторов коррозии CO₂, H₂S и NH₃ попарно и одновременно всех трех в концентрациях, предельно допустимых для животноводческих помещений. В течение 46-56 суточной экспозиции в указанных условиях краевой угол смачивания практически не изменился, коррозионные поражения на образцах отсутствовали.

Abstract: The superhydrophobic coating was obtained by cathodic copper deposition on copper foil, followed by exposure in 0.01 M ethanolic stearic acid solution for 1 hour. The contact angle of wetting the coating with water was 155-157°. Corrosion tests of copper samples with the obtained coating were carried out in an atmosphere with 100% humidity and the presence of corrosion stimulants CO₂, H₂S and NH₃ in pairs and simultaneously all three in concentrations that are maximum permissible for livestock buildings. During 46-56 days of exposure under the indicated conditions, the contact angle practically did not change, and there were no corrosive lesions on the samples.

Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, медь, краевой угол смачивания, атмосфера, стимуляторы коррозии.

Keywords: superhydrophobic coating, copper, contact angle, atmosphere, corrosion promoters.

Введение

Атмосферная коррозия металлов и сплавов часто протекает при наличии в атмосферном воздухе агрессивных компонентов, являющихся стимуляторами коррозии (СК). В качестве последних (помимо кислорода), могут выступать, в частности, HCl, SO₂, SO₃, H₂S, CO₂, NH₃ и др. Они присутствуют в атмосфере вследствие, например, технологических процессов получения соляной (HCl), серной (SO₂ и SO₃) кислот, переработки сульфидов металлов (SO₂ и H₂S), работы животноводческих комплексов (NH₃, CO₂ и H₂S). Причем, по нормативам допустимые концентрации сероводорода и аммиака в последнем случае могут достигать 10 и 20 мг/м³, соответственно (концентрация CO₂ не нормируется). Это приводит к высокой коррозионной агрессивности воздушной среды, особенно если относительная влажность воздуха (H) близка к 100%.

За рубежом и в России в течение последних двух десятилетий исследуют процессы гидрофобизации и супергидрофобизации поверхности металлов в качестве метода их защиты

⁵Корреспондирующий автор. E-mail: vits21@mail.ru, тел.+79027276258, адрес: 392020, г. Тамбов, ул. 1 Полковая, 36, кв.8.

от коррозии в агрессивных средах. Рассматривается действие покрытий, повышающих краевой угол смачивания водой до $\theta = 150^\circ$. Особое внимание уделяется нанесению защитных пленок супергидрофобизаторов, позволяющих увеличить краевой угол до $165 - 171^\circ$. Результаты исследований обобщены в ряде обзоров [1-4].

Для формирования супергидрофобных покрытий на металлах необходимо создание многомодальной шероховатости поверхности с последующим нанесением материалов с низкой поверхностной энергией. Используются различные методы для создания поверхностной шероховатости, такие, как химическое травление, химическое осаждение из паровой фазы, наносекундная лазерная обработка поверхности и др. Предлагаются также электрохимические методы получения супергидрофобных поверхностей путем катодного восстановления одноименных ионов или ионов другого металла или, наоборот, анодного растворения металла с последующей или одновременной обработкой веществом с низкой поверхностной энергией. В качестве таких веществ используются силаны, высшие карбоновые кислоты, амины жирного ряда с длинной углеводородной цепью. Обычно защитная эффективность подобных покрытий изучается в нейтральном хлоридном растворе, камере соляного тумана или в условиях 100%-ой влажности.

Целью данной работы является оценка защитной эффективности супергидрофобных покрытий на меди, полученных электрохимическим методом, в атмосфере с повышенным содержанием агрессивных компонентов NH_3 , CO_2 и H_2S в условиях 100%-ой влажности.

Методика эксперимента

Для получения супергидрофобных покрытий на медной фольге использовали известную гальваностатическую методику [5] с некоторыми модификациями. Осаждение меди проводилось на медном катоде ($20 \times 30 \times 0,5$ мм), расположенном между двумя медными анодами, из раствора $0,25 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при плотности тока 250 mA/cm^2 в течение 30 с с последующей выдержкой в $0,01 \text{ M}$ этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 часа.

Гравиметрические коррозионные испытания образцов с супергидрофобным покрытием проводили в герметичных эксикаторах, в которых создавались заданные концентрации исследуемых стимуляторов коррозии (NH_3 (20 mg/m^3), H_2S (10 mg/m^3) и CO_2 ($0,2 \text{ об. \%}$) при 100%-ой влажности по методике, описанной в [6].

До и после экспозиции образцов с покрытием в заданных условиях проводилось их взвешивание, измерялись углы смачивания θ в 3-5 различных точках на поверхности покрытия для капель дистиллированной воды объемом 3-5 μl с использованием тензиометра (Easy Drop, KRUSS, Германия). Разброс величин θ составлял от $1,5$ до 2° . Причем, предварительно образцы промывались бидистиллятом, промокались фильтровальной бумагой и выдерживались на воздухе в течение часа перед взвешиванием и измерением угла смачивания. Для оценки состояния поверхности покрытия использовали сканирующий электронный микроскоп (JSM 6390, JEOL, Япония).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Покрытие, полученное на медном катоде в растворе сульфата меди с последующей выдержкой в этанольном растворе стеариновой кислоты, характеризуется углом смачивания, равным $155 - 157^\circ$. Путем катодного осаждения меди была сформирована разноуровневая шероховатость. Последующая выдержка в растворе стеариновой кислоты и адсорбция на поверхности стеарата меди с низкой поверхностной энергией и гидрофобностью за счет длинной углеводородной цепи, способствовала возникновению супергидрофобности. На рис. 1 показана морфология супергидрофобной поверхности, на которой видны частицы разного размера.

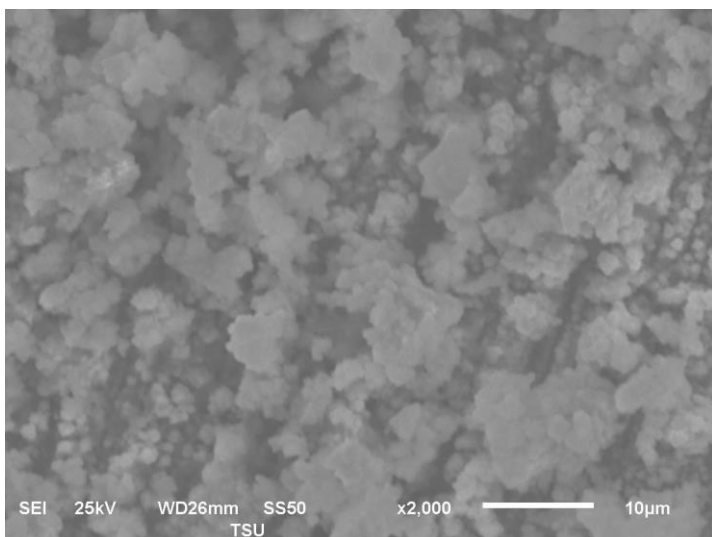


Рис. 1. SEM изображение супергидрофобной поверхности на медной пластине после осаждения меди и выдержки в растворе стеариновой кислоты

Выдержка этих пластин в атмосфере $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ при 100% влажности в течение 18 суток не привела к изменению краевого угла смачивания. Увеличение продолжительности экспозиции в тех же условиях до 46 суток характеризовалось такими же величинами угла смачивания (Рис. 2). Потеря массы пластин в течение этого времени составила величину 0,001 г. Видимые коррозионные поражения отсутствовали.

Количество дней		
0	18	46
 $\theta = 155^\circ$	 $\theta = 155^\circ$	 $\theta = 155^\circ$

Рис. 2. Изображения капель воды на поверхности супергидрофобного покрытия со стеаратом меди при разной продолжительности экспозиции образцов в условиях 100%-ой влажности и присутствия $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ в предельно допустимых концентрациях.

В атмосфере $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ при 100%-ой влажности через 18 суток образцы меди с супергидрофобным покрытием характеризовались такой же величиной краевого угла смачивания, как и до эксперимента (155°). Через 46 суток экспозиции в тех же условиях угол смачивания уменьшился до 153° (Рис. 3а). После 18 суток выдержки потери образцов составляли 0,0004 г, через 46 суток - 0,002 г. Видимых признаков коррозионного поражения не наблюдалось.

В атмосфере $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ и 100%-ой влажности после 29 суток экспозиции образцов меди с супергидрофобным покрытием на основе стеарата меди наблюдался привес 0,0008 г, а исходный угол смачивания (157°) не изменился. Через 56 суток привес образцов увеличился до 0,0011, угол смачивания остался прежним (Рис. 3б). О деградации супергидрофобного покрытия в процессе экспозиции в агрессивной среде можно судить по изменению величины краевого угла смачивания, поскольку она определяется структурой и состоянием поверхностного слоя. Поскольку угол смачивания не изменился в течение 56 суток, можно

полагать, что покрытие не претерпело заметных изменений. А привес образцов, скорее всего, связан с заполнением пор покрытия труднорастворимыми сульфидами.

Привес медных пластин с супергидрофобным покрытием стеаратом меди наблюдается также и в атмосфере $H_2S + NH_3 + CO_2$ с 100% влажностью и сохраняет одно и то же значение 0,0018 как через 29, так и через 56 суток экспозиции. Угол смачивания через 29 суток незначительно снижается, но через 56 суток, наоборот, увеличивается (Рис.3 с).

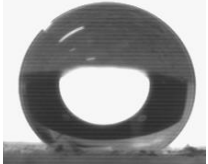
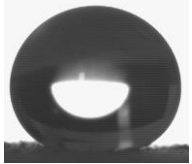
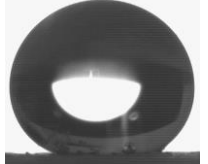
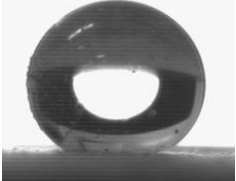
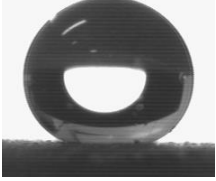
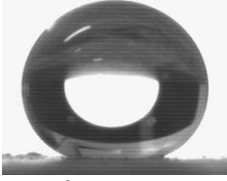
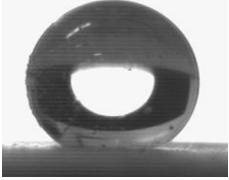
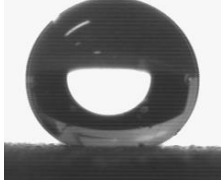
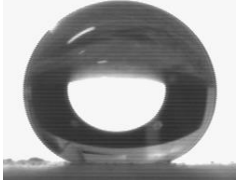
а Количество дней		
0	18	46
 $\theta = 155^\circ$	 $\theta = 155^\circ$	 $\theta = 153^\circ$
b Количество дней		
0	29	56
 $\theta = 157^\circ$	 $\theta = 157^\circ$	 $\theta = 157^\circ$
с Количество дней		
0	29	56
 $\theta = 157^\circ$	 $\theta = 156^\circ$	 $\theta = 161^\circ$

Рис. 3. Изображения капель воды на поверхности супергидрофобного покрытия со стеаратом меди при разной продолжительности экспозиции образцов в условиях 100%-ой влажности и присутствия $H_2S + CO_2$ (а), $H_2S + NH_3$ (б), $H_2S + NH_3 + CO_2$ (с) в предельно допустимых концентрациях.

В условиях 100%-ой влажности на поверхности образцов конденсируется пленка влаги, в которой растворяются и гидролизуются присутствующие в атмосфере газы. При этом образуется раствор H_2S и H_2CO_3 в атмосфере с $CO_2 + H_2S$. В атмосфере с $NH_3 + H_2S$ образовавшиеся растворы NH_4OH и H_2S при взаимодействии должны образовать соль $(NH_4)_2S$, которая практически нацело гидролизуеться вследствие того, что она образована слабыми основанием и кислотой, с появлением исходных соединений. Аналогично в атмосфере с $NH_3 + CO_2$ в пленке влаги присутствуют NH_4OH и H_2CO_3 . В атмосфере с $CO_2 + H_2S + NH_3$ образуются $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$, которые также гидролизуются полностью с образованием слабых двух кислот и основания. Несомненно, присутствующие на поверхности покрытия растворы слабых электролитов оказывают определенное влияние. Наблюдаемый привес образцов в атмосфере, где одним из компонентов является сероводород, может быть связан с формированием сульфида меди в порах покрытия. Наоборот, наблюдаемая незначительная потеря массы в атмосфере с $NH_3 + CO_2$ и $CO_2 + H_2S$ может быть обусловлена образованием растворимого гидрокарбоната меди $Cu(HCO_3)_2$ или частичным отрывом молекул стеариновой кислоты, что, практически не влияет на величину краевого угла смачивания или вызывает его незначительное снижение (Рис. 2 и 3а).

ВЫВОДЫ

1. Супергидрофобное покрытие, полученное на медной фольге посредством катодного осаждения меди с последующей выдержкой в этанольном растворе стеариновой кислоты, характеризуется краевым углом смачивания 155-157°.

2. Экспозиция в течение 46-56 суток образцов с супергидрофобным покрытием в атмосфере с 100% ой влажностью и содержанием стимуляторов коррозии NH₃, H₂S и CO₂ попарно и одновременно всех трех в концентрациях, предельно допустимых для животноводческих помещений, показала высокую коррозионную стойкость покрытий. Краевой угол смачивания при этом практически не изменился, следы коррозионных поражений на образцах отсутствовали.

Список использованной литературы

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619 – 638;
2. J.T. Simpson, S. R. Hunter and T. Aytug. Superhydrophobic materials and coatings: a review// Rep. Prog. Phys. **78** (2015) 086501. doi:10.1088/0034-4885/78/8/086501.
3. E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review// Surface & Coatings Technology 341 (2018) 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053>.
4. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.А. Урядников и др. Супергидрофобизация металлических поверхностей и пути ее некоторого практического использования// Коррозия: материалы, защита 2017. № 7. С. 1-13.
5. В.Г. Глухов, Н.А. Поляков, А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов. Получение супергидрофобных покрытий на меди с применением электрохимических методов //Материалы конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича. 2019. С. 392-394.
6. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Е.Ю. Шель, Л.Г. Князева, А.В. Дорохов, А.А. Урядников. Моделирование коррозионно-агрессивных атмосфер для оценки эффективности летучих ингибиторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 83. № 7.С. 42-46. DOI : 10.2 6896/1028-686I- 2018-84-7- 42- 46.

References

1. Boinovich L.B., Emelianenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties, application // Uspekhi khimii. 2008. T. 77. No. 7. S. 619 - 638;
2. J.T. Simpson, S. R. Hunter and T. Aytug. Superhydrophobic materials and coatings: a review// Rep. Prog. Phys. **78** (2015) 086501. doi:10.1088/0034-4885/78/8/086501.
3. E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review// Surface & Coatings Technology 341 (2018) 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053>.
4. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov *et.al.* Superhydrophobization of metal surfaces and ways of its some practical use // Korrozya: materialy, zaschita. 2017. No. 7. P. 1-13.
5. V.G. Glukhov, N.A. Polyakov, A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov. Obtaining superhydrophobic coatings on copper with the application of electrochemical methods// Materials of the conference "Topical issues of electrochemistry, ecology and protection against corrosion", dedicated to the memory of Professor, Honored Worker of Science and Technology of the Russian Federation V.I. Vigdorovich. 2019.P. 392-394.
6. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, E.Yu. Shel, L.G. Knyazeva, A.V. Dorokhov, A.A. Uryadnikov. Modeling of corrosive atmospheres for evaluating the effectiveness of volatile inhibitors // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostica materialsov. 2018.Vol. 83. No. 7.P. 42-46. DOI: 10.2 6896 / 1028-686I- 2018-84-7- 42-46.

УДК 544.653
ББК 24.57

**ПОВЫШЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ГРУНТ-ЭМАЛЕЙ
ПОСРЕДСТВОМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК
INCREASING THE ANTICORROSIIVE PROPERTIES OF PRIMER ENAMELS BY MEANS OF
FUNCTIONAL ADDITIVES**

Урядников А.А.¹, Алехина О.В.¹, Брыксина В.А.¹, Лебедева А.А.¹

¹Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов),

¹ Tambov state university named after G.R. Derzhavin (Russia, Tambov)

Аннотация: Изучена возможность повышения антикоррозионной способности грунт-эмали 3 в 1 с помощью введения ингибиторов коррозии в процессе приготовления ЛКМ. Показано, что введение ингибиторов коррозии в грунт-эмаль способствует увеличению некоторых характеристик покрытия: краевого угла смачивания водой на металлической поверхности, покрытой пленкой исследуемого состава, времени появления пятен ржавчины на металле, покрытого изучаемым ЛКМ. Установлено, что в результате введения ингибиторов в грунт-эмаль не изменяются такие физико-химические характеристики ЛКМ, как рабочая вязкость, массовая доля нелетучего вещества, время высыхания, укрывистость.

Abstract: The possibility of increasing the anticorrosive ability of 3-in-1 primer-enamel by introducing corrosion inhibitors during the synthesis of paintwork materials has been studied. It is shown that the introduction of corrosion inhibitors into the soil-enamel contributes to an increase in some characteristics of the coating: the contact angle of wetting with water on a metal surface covered with a film of the studied composition, the time of appearance of rust spots on the metal coated with the studied paintwork. As a result of the experimental evaluation of the introduction of corrosion inhibitors into the soil-enamel, it was found that this does not change the physicochemical characteristics of paintwork materials, which include the working viscosity, mass fraction of non-volatile substance, drying time, hiding power.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, грунт-эмаль, ингибитор

Key words: atmospheric corrosion, primer-enamel, inhibitor

В настоящее время одним из универсальных и наиболее распространенных способов защиты металлических изделий от атмосферной коррозии является нанесение на их поверхность лакокрасочных покрытий [1-3]. Эти покрытия придают изделиям презентабельный вид и могут достаточно долгое время сохранять свои защитные свойства, тем самым уменьшая затраты на антикоррозионную обработку.

С точки зрения противокоррозионной защиты перспективным ЛКМ является грунт-эмаль 3 в 1. Она состоит из нескольких компонентов: преобразователя ржавчины, вещества, способного замедлять коррозию стали (ингибитора) и пигмента, который служит для придания краске определенного цвета [3]. Одной из задач, стоящих перед производителями краски, является увеличение антикоррозионных свойств грунт-эмали 3 в 1. Поэтому целью данной работы стало улучшение грунт-эмали 3 в 1 для повышения ее антикоррозионных свойств посредством введения в нее ингибиторов коррозии серии ИФХАН (ИФХАН-8, ИФХАН-112, ИФХАН-114) [4-6].

Для получения защитного слоя исследуемой грунт-эмали 3 в 1 на поверхности электродов были взяты металлические образцы, покрытые слоем ржавчины, на которые методом налива нанесены два слоя краски с интервалом в 1 час. Время высыхания краски для последующих испытаний составляла 7 суток. При коррозионных испытаниях торцы электродов были залиты парафином. Ингибитор вводился в краску в процессе ее непосредственного получения.

Для изучения защитного действия полученных грунт-эмалей были проведены гравиметрические исследования в солевом растворе NaCl (0,5 М), климатической камере и камере солевого тумана, определение краевого угла смачивания на электродах, покрытых

пленкой лакокрасочного состава. Помимо этого, были оценены физико-химические характеристики: адгезия, вязкость, укрывистость, стойкость к удару.

Оценка антикоррозионных свойств производилась по ГОСТу 9.403-80, метод А – метод погружения, при котором образцы, покрытые грунт-эмалью, выдерживают в 0,5 М NaCl до появления пятен ржавчины на металлической поверхности.

Испытания в климатической камере и камере солевого тумана проводили в течение 20 суток в следующем режиме:

- в климатической камере 8 часов при 100 %-ной относительной влажности воздуха и $t = 40$ °С и 16 часов при закрытой дверце и отключенной камере.

- в камере солевого тумана: 8 часов в солевом тумане, который создавался с помощью распыления 10 %-ного раствора NaCl и $t = 40$ °С и 16 часов при закрытой дверце и отключенной камере

Периодически проводили визуальную оценку образцов на предмет появления продуктов коррозии на металлической поверхности.

Определение краевого угла смачивания проводились на приборе марки Easy Drop.

Адгезия лакокрасочного покрытия по отношению к металлической поверхности определялась методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 15140-78. Сущность метода заключается в нанесении на готовое лакокрасочное покрытие решетчатых надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по четырехбалльной шкале.

Вязкость ЛКМ определяли согласно ГОСТ 8420-74 с помощью вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм.

Определение укрывистости проводилось по ГОСТ 8784-75 путем нанесения слоев лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до тех пор, пока контуры черно-белой контрастной пластинки или шахматной доски, подложенной под стеклянную пластинку, станут невидимыми.

Прочность покрытия при ударе условно выражают числовым значением максимальной высоты в сантиметрах, при падении с которой груз определенной массой не наносит механических повреждений покрытию испытываемого образца.

В качестве исходной грунт-эмали выступал состав грунт-эмаль 3 в 1. Она представляет собой суспензию двуокиси титана и других пигментов и наполнителей в модифицированном алкидно-фенольном лаке с добавлением сиккатива, функциональной добавки и растворителей, содержит преобразователь ржавчины.

Для увеличения защитного эффекта была проведена модификация базовой рецептуры посредством введения ингибиторов серии ИФХАН.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие время появления пятен ржавчины на поверхности металлических образцов, покрытых пленками исследуемых ЛКМ.

Таблица 1. Время появления пятен ржавчины (сутки) на электродах, покрытых модифицированной грунт-эмалью 3 в 1 при выдержке в 0,5 М растворе NaCl.

Исходная краска	Ингибитор		
	ИФХАН-8	ИФХАН-112	ИФХАН-114
5	6	5	6

Как видно из таблицы, замена наличие ингибиторов ИФХАН не ухудшает антикоррозионные свойства экспериментальных красок. В случае ИФХАН-8 и ИФХАН-114 время появления пятен ржавчины увеличилось на сутки по сравнению с исходным образцов ЛКМ.

Далее были проведены исследования в климатической и соленой камерах. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Время появления пятен ржавчины (сутки) на электродах, покрытых модифицированной грунт-эмалью 3 в 1.

	Исходная краска	Ингибитор		
		ИФХАН-8	ИФХАН-112	ИФХАН-114
Климатическая камера	-	-	-	-
Камера солевого тумана	12 суток	-	-	14 суток

В климатической камере все образцы показали высокий защитный эффект. В течение всего эксперимента не было зафиксировано появление пятен ржавчины. В солевой камере, где условия среды более агрессивные по сравнению с климатической камерой, все экспериментальные образцы показали себя лучше по сравнению с исходной краской. В случае ингибитора ИФХАН-114, время появления пятен ржавчины увеличилось с 12 до 14 суток по сравнению с исходным образцом, а в грунт-эмалих с ингибиторами ИФХАН-8 и ИФХАН-112 в течение всего эксперимента не произошло появления пятен ржавчины.

Кроме коррозионных испытаний были проведены измерения краевого угла смачивания водой лакокрасочной поверхности. Известно, что краевой угол смачивания (Θ) характеризует гидрофильность или гидрофобность покрытия. Чем больше значение Θ , тем хуже вода смачивает поверхность.

Поскольку коррозионные процессы практически всегда протекают в присутствии воды, можно утверждать, что увеличение угла смачивания будет приводить к уменьшению скорости растворения защищаемого металла. Поэтому угол смачивания является довольно важной характеристикой лакокрасочного покрытия. Фотографии капель воды, смачиваемой лакокрасочную поверхность, приведены на рисунке 1.

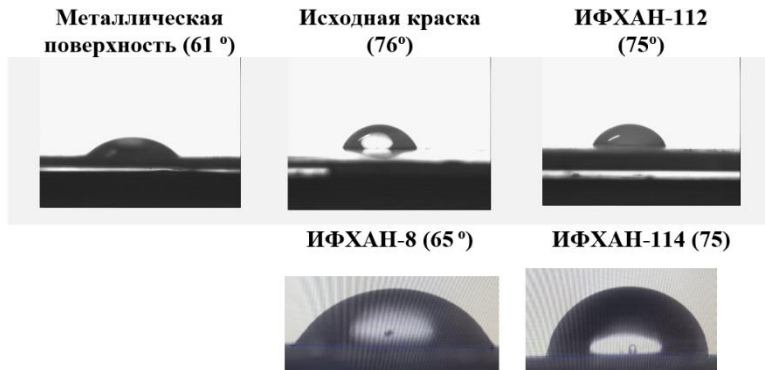


Рис.1. Краевой угол смачивания водой поверхности стали, покрытой пленкой грунт-эмали 3 в 1.

При сравнении угла смачивания исходной грунт-эмали и анализируемых составов видно, что в случае ингибитора ИФХАН-8 наблюдается уменьшение угла смачивания на 14 градусов. Во всех остальных составах ЛКМ разница находится в пределах ошибки эксперимента. Таким образом, введение ингибиторов в состав грунт-эмали практически не влияет на угол смачивания водой металлической поверхности.

Поскольку физико-химические характеристики лакокрасочных материалов, а также их качественные показатели играют приоритетную роль при их производстве, было необходимо убедиться, что введение ингибиторов коррозии не снизит качество получаемой краски. В таблице 3 приведены данные по времени истекания лакокрасочного состава из вискозиметра ВЗ-246.

Таблица 3. Время истекания (сек.) экспериментальных лакокрасочных составов.

Исходная краска	Ингибитор		
	ИФХАН-8	ИФХАН-112	ИФХАН-114
67	85	100	82

Введение ингибиторов коррозии вызывает увеличение времени вытекания лакокрасочных составов через сопло вискозиметра и, соответственно, вязкости ЛКМ. Однако, все они находятся в допустимых пределах, согласно ГОСТ.

В таблице 4 приведены данные по определению адгезии, укрывистости и прочности на удар экспериментальных ЛКМ.

Таблица 4. Значение физико-химических характеристик исследуемых лакокрасочных материалов.

	Исходная краска	Ингибитор		
		ИФХАН-8	ИФХАН-112	ИФХАН-114
Адгезия	2	2	2	2
Укрывистость	107,6	107,6	107,6	107,6
Прочность при ударе	50	47	45	50

Введение всех ингибиторов, как видно из таблицы 5, не изменяет адгезию лакокрасочных материалов. Все они соответствуют второму баллу по 4-х балльной шкале. При оценке адгезии можно наблюдать незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки. Нарушение наблюдается не более, чем на 5% поверхности решетки.

Укрывистость ЛКМ, содержащих в своем составе ингибиторы ИФХАН, также не изменяется по сравнению с контрольным образцом.

При проверке на удар исследуемых лакокрасочных образцов наблюдается небольшое ухудшение в свойствах. У исходной грунт-эмали прочность при ударе достигает значения 50, у экспериментальных составов от 45 до 50. Наименьшее значение наблюдается в составе, содержащим ИФХАН-112. Образец, содержащий в своем составе ИФХАН-114 имеет такую же прочность, как и исходная грунт-эмаль.

В результате проведенных исследований установлено что введение ингибиторов коррозии серии ИФХАН в процессе получения грунт-эмали не ухудшает показатели полученных ЛКМ. Защитное действие таких грунт-эмалей в солевом растворе NaCl и в солевой камере оказалось несколько выше, чем у исходного состава. Лучшие показатели выявлены у грунт-эмали 3 в 1, содержащей ингибитор ИФХАН-114.

Список использованной литературы

1. Бобкова, Е. С. Основные подходы к выбору технологии окрашивания промышленных изделий / Е. С. Бобкова, В. А. Наумкина, В. В. Меньшиков, Р. В. Графушин, Е. О. Рыбина // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. - № 14 (210) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnye-podhody-k-vyboru-tehnologii-okrashivaniya-promyshlennyh-izdeliy>
2. Вигдорович В.И. Особенности атмосферной коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, А.Г. Крылова // Вестник ТГУ. – Тамбов, 2001. – Т. 6. – Вып. 3. – С. 279–289.
3. Павлов А.В., Меркулова Ю.И., Зеленская А.Д., Железняк В.Г. Износостойкость лакокрасочных покрытий - Лакокрасочные материалы и их применение, 2018 – №1-2. С.40-43.
4. Крутько, Э. Т. Технология и оборудование лакокрасочного производства: Учебное пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2005. – 446 с.
5. Цыганкова, Л.Е. Ингибиторы коррозии металлов: учебное пособие для студентов химических факультетов университетов. Издание 2-е, переработанное и дополненное / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович. – Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2010. – 270 с.
6. Вигдорович В.И., Эффективность использования летучих ингибиторов атмосферной коррозии в условиях сельскохозяйственного производства на примере продуктов серии "ИФХАН". В.И. Вигдорович, Л.Г. Князева, А.В. Дорохов, А.А. Урядников. Физико-химические процессы в

конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018). Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. 2018. С. 87-88.

References

1. Bobkova, E. S. Basic approaches to the choice of technology for dyeing industrial products / E. S. Bobkova, V. A. Naumkina, V. V. Menshikov, R. V. Grafushin, E. O. Rybina // Success in chemistry and chemical technology. - 2018. - No. 14 (210) [Electronic resource]. - Access mode: <https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnye-podhody-k-vyboru-tehnologii-okrashivaniya-promyshlennyh-izdeliy>
2. Vigdorovich V.I. Features of atmospheric corrosion of metals / V.I. Vigdorovich, N.V. Shel, A.G. Krylova // Bulletin of TSU. - Tambov, 2001. - Т. 6. - Issue. 3. - P. 279–289.
3. Pavlov A.V., Merkulova Yu.I., Zelenskaya A.D., Zheleznyak V.G. Wear resistance of paints and varnishes - Paints and varnishes and their application, 2018 - No. 1-2. S.40-43.
4. Krutko, ET Technology and equipment for paint and varnish production: a textbook for students of the specialty "Chemical technology of organic substances, materials and products" / ET Krutko, NR Prokopchuk. - Minsk: BSTU, 2005. -- 446 p.
5. Tsygankova, L.E. Inhibitors of corrosion of metals: a textbook for students of chemical faculties of universities. Edition 2, revised and enlarged / L.E. Tsygankov, V.I. Vigdorovich. - Tambov: Publishing house of Pershina R.V., 2010. -- 270 p.
6. Vigdorovich VI, Efficiency of using volatile inhibitors of atmospheric corrosion in agricultural production on the example of products of the IFKHAN series. IN AND. Vigdorovich, L.G. Knyazeva, A.V. Dorokhov, A.A. Uryadnikov. Physicochemical Processes in Condensed Matter and at Interphase Boundaries (ФАГРАН-2018). Materials of the VIII All-Russian Conference with International Participation, dedicated to the 100th anniversary of Voronezh State University. 2018.S. 87-88.

СЕКЦИЯ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 615.014.21

ББК 52.817.39

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛАУКОНИТА ENVIRONMENTAL AND MEDICAL ASPECTS OF THE GLAUCONITE APPLICATION

Николаевский В.А.¹, Таныгина Е.Д.²

Nikolaevskiy V.A.¹, Tanygina E.D.²

¹Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж),

²Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)

¹Voronezh State University (Voronezh, Russia),

²Tambov State University named after G. R. Derzhavin (Tambov, Russia)

Аннотация: В процессе экспериментальных исследований изучена возможность повышения эффективности ранозаживления, прочности рубца и уменьшения признаков воспаления раны при замене Пантенолспрея (AEROPHARM, Германия) присыпкой глауконита. Порошок глауконита может найти применение при лечении инфицированных ран и ожогов.

Abstract: The possibility of the effectiveness increasing of the wound healing, increasing the strength of the scar and reducing the signs of the wound inflammation when replacing Panthenolspray (AEROPHARM, Germany) with glauconite powder has been investigated during the process of the experimental research. Glauconite powder can be used in the treatment of the infected wounds and burns.

Ключевые слова: ранозаживление, порошок глауконита, лечение

Key words: wound healing, glauconite powder, treatment.

ВВЕДЕНИЕ

В человеческом обществе имеет широкое распространение миф о том, что с помощью синтетических химических препаратов можно вылечить почти все болезни. Благодаря этому фармоиндустрия по обороту лекарственных средств находится в первых рядах бизнеса. В ближайшие годы мировой фармацевтический рынок сохранит тенденцию к росту на 4..5 % ежегодно [1]. Фармацевтический синтез имеет самый высокий E-фактор (25-100), в зеленой химии E-фактор (отношение массы всех побочных продуктов к массе целевого продукта). После употребления лекарственные средства попадают в окружающую среду и вызывают фармацевтическое загрязнение [2]. Причем, современные очистные сооружения, не приспособлены для улавливания или разложения лекарственных препаратов. Проблема фармакологического загрязнения окружающей среды еще далека от своего решения и только-только начинает осознаваться ведущими экологами мира.

Альтернативой синтетическим лекарствам могут быть природные материалы при условии, что они будут более эффективны, не обладать побочным действием, не вызывать аллергические реакции и антибиотикорезистентность, а при попадании в окружающую среду - не приводить к ее деградации.

Подобный подход не нов. Еще в древности врачи применяли некоторые виды плесени, мох или глину при лечении ран.

В данной работе изучена возможность повышения эффективности ранозаживления, прочности рубца и уменьшения признаков воспаления раны при замене пантенолспрея (AEROPHARM, Германия) присыпкой глауконита.

Каждый десятый житель России ежегодно получает ранения различной степени тяжести, поэтому лечение и уход за ранами различной этиологии продолжает оставаться актуальной задачей современной медицины [3].

После хирургической обработки используют наружно в виде присыпки трицилин для припудривания ран, для дренирования ран и гнойно-некротических полостей применяют марлевые и трубчатые дренажи, пропитанные одним из гипертонических (5—10%-ных) растворов средних солей с добавлением до 3 % перекиси водорода либо до 2 % хлорамина,

до 0,5 % перманганата калия. При наличии в ране грамотрицательных бактерий, в частности синегнойной палочки, рекомендуется применять 10% мазь мафенида ацетата, 5% диоксидиновую мазь, мазь диоксиколь, мазь нитацид. При вялых, отечных, кровоточивых грануляциях - свежеприготовленные 0,1 – 0,5 % растворы перманганата калия для орошения ран и вскрытых анаэробных очагов, 2 %-ный раствор хлорамина для длительного орошения полости раны.

Также используют гемостатические коллагеновые губки - перспективный материал в силу своей структурной биологической совместимости с соединительной тканью живого организма. Имея ряд положительных свойств, коллагеновые препараты образуют проточные комплексы с лекарственными веществами и стимулируют регенеративно-воспалительные процессы. Все эти фармакологические средства имеют ограниченное действие на процессы заживления ран [4].

Применяют также антисептики - диоксидин, мирамистин; мази на полиэтиленгликолевой основе, современные биологически активные перевязочные средства, ферментные препараты [5]. Антибактериальная терапия применяется в 1-2 фазах раневого процесса. Препарат необходимо назначать с учетом чувствительности микрофлоры раны.

При лечении очагов инфекции кожи и мягких тканей различной локализации и генеза используют препарат Банеоцин. Он включает 2 бактерицидных компонента – бацитрацина (полипептидный антибиотик, ингибирующий синтез клеточной оболочки бактерий) и неомицина (аминогликозид, ингибирующий синтез белков). Бацитрацин затрудняет дефосфорилирование С55-изопренил-пирофосфатазы, молекулы важнейшего компонента синтеза пептидогликанов бактериальной клетки. В монотерапии активен по отношению к стафилококкам. Бацитрацин повышает проницаемость стенки бактерии для неомицина, что приводит к увеличению внутриклеточной концентрации последнего. Вследствие различия в точке приложения антибактериального действия бацитрацина и неомицина их комбинация преодолевает резистентность отдельных штаммов стафилококков. Пара препарата проявляют синергизм по отношению ко многим возбудителям гнойных процессов [6].

Со временем многие лекарственные средства утрачивают свою эффективность, особенно это касается лекарственных препаратов, содержащих антибактериальные компоненты, из-за развития антибиотикорезистентности. Вследствие этого и возникла необходимость разработки новых ранозаживляющих препаратов предпочтительно природного происхождения и без включения в их состав антибиотиков. Примером может служить минерал из группы алюмосиликатов – глауконит. В настоящее время алюмосиликаты, такие как глауконит и сходные с ним смектиты, в основном, используются внутри в качестве энтеросорбентов, Использование порошка глауконита в качестве средства для лечения ран ранее не изучалось.

Наиболее близким по технической сущности является способ ранозаживления посредством применения препарата – пантенолспрей, производства AEROPHARM, Германия. Пантенолспрей выпускается в форме аэрозоля для наружного применения в алюминиевых баллонах с защитным клапаном и распыляющей насадкой объемом 130 г. Он влияет на процессы заживления и восстановления тканей после повреждений их целостности. Активное вещество препарата дексапантенол при взаимодействии с кожей превращается в пантотеновую кислоту, которая является коферментом А и принимает активное участие в процессах окисления и метаболизма. После нанесения препарата на кожу наблюдается смягчающее и противовоспалительное действие [7].

Пантенолспрей, как и глауконит, характеризуется дисперсностью, имеет готовую форму, не требующую смешения компонентов или перемешивания состава перед нанесением на раневую поверхность.

Разработка способа повышения эффективности ранозаживления, прочности рубца и уменьшения признаков воспаления раны посредством нанесения на ее поверхность

природной, не содержащей антибиотиков присыпки глауконита способствовала бы решению проблемы импортозамещения и снижению затрат на лечение и уход за ранами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Задачи данной работы решаются посредством сравнения параметров ранозаживления у аутбредных конвенциональных крыс опытной и контрольной группы, которым местно наружно на поверхность линейной полнослойной кожной раны ежедневно однократно в одно и то же время наносили равное количество глауконита в форме присыпки или пантенолспрей.

Предполагалось, что глауконит, как сорбент, иммобилизует бактерицидные компоненты, и выступит в роли средства для антибактериальной терапии [8].

Известно, что глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области содержит: SiO₂ (66,9...75,81 %); MgO (1,02...1,62 %), Al₂O₃ (3,1...6,57 %), K₂O (1,51...2,43 %), Fe₂O₃ (6,87...12,0 %), Na₂O (0,1...0,23 %), FeO (0,28 %), TiO₂ (0,12...0,34 %), P₂O₅ (0,33...3,38 %), MnO (0,012...0,019 %), SO₃ (0,06...0,15 %), CaO (1,08...5,14 %) [9]. Многочисленные исследования [10 - 12] показывают, что глауконит не обладает токсическим действием и согласно классификации химических веществ по степени опасности относится к классу 4 - незначительно опасных веществ в соответствии с ГОСТ 12.1.007.76.

Для проведения доклинических исследований по оценке ранозаживляющей активности глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области истирали в ступке до получения тонкодисперсного порошка, состоящего из изодиаметричных частиц размером менее 200 мкм с краями закругленной формы (микроскопическая оценка), что свидетельствует о его пригодности для применения в качестве присыпки для нанесения на раневую поверхность. Затем субстанцию глауконита стерилизовали в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 60 минут. Доклинические исследования субстанции глауконита проведены на 16 аутбредных конвенциональных крысах самцах и самках массой 210-320 г, не менее чем по 5 животных в каждой группе. Животные содержались в стандартных условиях в виварии фармацевтического факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», кормление полнорационным комбикормом, поение вволю через nipple-поилки. При проведении исследований соблюдали международные принципы по гуманному обращению с животными [13]. За сутки до эксперимента в шейно-грудной области удаляли шерстный покров площадью 20 см² с помощью депиляционного крема. В условиях обезболивания, достигаемого ингаляционным хирургическим наркозом, при помощи хирургических ножниц наносили линейную полнослойную кожную рану длиной 5,0 см, края раны сближали и накладывали 2 шва на равном расстоянии. В качестве шовного материала использовали стерильную шёлковую нить, которую удаляли на 5 сутки эксперимента. Раны оставались открытыми до окончания эксперимента [13, 14]. Исходно и на 5 день электронным термометром определяли ректальную температуру тела. В начале, на 5 сутки и в конце эксперимента определяли массу тела животных, ежедневно проводили наблюдения за их клиническим состоянием, потреблением корма и воды. Животным опытной группы местно наружно на поверхность раны ежедневно однократно в одно и то же время наносили по 100 мг глауконита в форме присыпки. Доза определена по данным для сходного объекта – присыпки монтмориллонита [15]. Экспериментально показано, что этого количества порошка достаточно для полного покрытия всей поверхности раневого дефекта. В качестве препарата сравнения использовали известный ранозаживляющий препарат – пантенолспрей, схема его применения была аналогичной таковой присыпки глауконита. На 12-е сутки проводили гуманную эвтаназию путем передозировки хлороформного наркоза, вырезали лоскут раневой поверхности кожи размером 2×3 см. С помощью ранотензиометра [16], согласно рекомендациям Руководства по проведению доклинических исследований лекарственных средств, определяли прочность рубца на разрыв, результат выражали в граммах на метр квадратный площади кожного лоскута (или в г/мм²) [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первые 3-е суток после моделирования ран все животные проявляли пониженную двигательную активность, наблюдалось уменьшение потребления корма и воды, что обусловлено последствиями экспериментального воздействия и ранения.

У животных контрольной группы (применение пантенолспрея) на 5-е сутки наблюдалось незначительное снижение массы тела на 1,7 %, ректальная температура их тела составила 37,7 °С в среднем, то есть она была субфебрильной. При осмотре на 5 сутки после удаления швов выявлено плотное смыкание краев раны, отек отсутствовал, гиперемии или нагноения не было. У половины животных на поверхности раны имелся плотный струп, представленный некротическими массами, у другой половины животных наблюдалось начало заживления раны «по первичному натяжению».

У животных опытной группы (применение субстанции глауконита) произошло незначительное снижение массы тела не более чем на 5 % и незначительное повышение ректальной температуры тела до 38,2 °С, что является следствием раневого процесса. На фоне применения присыпки глауконита было выявлено плотное смыкание краев раны, не обнаружено отека, гиперемии, рана была сухой и чистой. Только у одной особи из всех сформировалась ограниченная зона воспаления в подлежащих тканях. К 12 суткам воспаление значительно уменьшилось. На 12 сутки проводили гуманную эвтаназию путем передозировки хлороформного наркоза, вырезали лоскут раневой поверхности кожи 2×3 см. С помощью ранотензиометра определяли прочность рубца на разрыв.

Результаты ранотензиометрических исследований на 12 сутки от начала эксперимента показали, что глауконит в форме присыпки обеспечил значительное достоверное повышение разрывной прочности раневого рубца в 2 раза по сравнению с тем, как происходило ранозаживление у животных в отсутствие пантенолспрея или присыпки глауконита. Ранозаживление под слоем глауконитовой присыпки несколько уступало по эффективности таковому под пантенолспреем. Он повышал прочность рубца на разрыв в 3 раза.

Тем не менее, предложенный способ повышения эффективности ранозаживления, прочности рубца и уменьшения признаков воспаления раны за счет применения субстанции глауконита природного происхождения, не содержащей антибиотиков, при местном применении в форме присыпки является эффективным, поскольку обладает ранозаживляющим действием и достоверно в 2 раза повышает прочность рубца на разрыв и способствует уменьшению признаков воспаления, дешев и доступен для потребителя.

Список использованной литературы

1. Global Use of Medicine in 2019 and Outlook to 2023 Forecasts and Areas to Watch. IQVIA Institute. January 2019. Source:
2. Santos, L. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment [Текст] / L. Santos, A. Araujo, A. Fachini [et all.] // Journal of Hazardous Materials. 2010. № 175. P. 45-95.
3. Федосов П.А. Разработка и изучение ранозаживляющих свойств геля, содержащего хитозан: дис. ... канд. фарм. наук / П.А.Федосов; Воронеж. гос. ун-т., каф. фармакологии. Воронеж, 2017. С. 172.
4. Коломиец Ю.В. Средства для лечения ран у животных / Ю.В. Коломиец // Достижения науки и техники АПК. 2008. № 9. С. 42-43.
5. Блатун Л.А. Местное медикаментозное лечение ран / Л.А. Блатун // Хирургия. 2011. № 4. С. 51-59.
6. Блатун Л.А. Банеоцин – перспективы использования в комплексном хирургическом лечении гнойно-некротических поражений нижних конечностей у больных с синдромом диабетической стопы / Л.А. Блатун // Журн. им. проф. Б.М. Костюченко. Раны и раневые инфекции. 2015. № 3. С. 36-45.
7. Справочник лекарственных средств VIDAL [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.vidal.ru> (дата обращения: 02.04.2018).
8. Некоторые аспекты применения глауконита в медицине / С.Б. Вениг, В.Г. Сержантов, Е.И. Селифонова // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине: материалы Всероссийской молодежной конференции, Саратов, 10-12 нояб. 2015 г. Саратов, 2015. С. 217-220.

9. Вигдорович В.И. Адсорбционные процессы: учеб. пособ. для студентов хим. специальностей университетов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель. Тамбов. 2014. 150 с.
10. Изучение микробиоценоза кожи и кишечника у больных атопическим дерматитом / О.В. Джорджиева [и др.] // Эффективная фармакотерапия. 2012. № 11. С. 32-35.
11. Хребтова О.М. Биотестирование глауконита на инфузориях. / О.М. Хребтова // Вестник Балтийского Федерального ун-та им. И. Канта. Калининград, 2016. № 2. С. 73–76.
12. Энтеросорбент и способ его получения: пат. (19) RU (11) 2545711 (13) C1 Рос. Федерация: МПК А61К 33/06, А61К 33 /26, А61К 9/107, А61Р 1/00 / М.Ю. Волков, А.А. Калилец. №2013151541/15; заявл. 20.11.2013; опубл.10.04.2015, Бюл. № 10. С. 2-7.
13. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств: в 2 ч. / под ред. А.Н. Миронова. – Москва: Гриф и К, 2012. 944 с.
14. Губайдуллин Н.М. Эффективность использования глауконита при откорме бычков / Н.М. Губайдуллин, И.В. Миронова. // Известия ОГАУ. 2008. № 20-1. С. 61-63.
15. Круть У.А. Доклиническое исследование фармакологической коррекции гнойного раневого процесса фитоминералсорбентом на основе монтмориллонита: дис...канд.биол.наук / У.А. Круть. Белгород, 2017. С. 13-21.
16. Пат. 163084 Российской Федерации, МПК А 61 В 17/02. Механический ранотензиометр / В.А. Николаевский [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ВГУ. – № 2015151598/14; заявл. 01.12.15; опубл. 10.07.16/ Бюл. № 19. 2 с.
17. Абаев Ю.К. Справочник хирурга. Раны и раневая инфекция / Ю.К. Абаев. Ростов-на-Дону: Феникс, 2006. 427 с.

УДК 621.892.31

ББК 35.772

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
RELATIONSHIP OF PHYSICO-CHEMICAL AND PROTECTIVE PROPERTIES OF
VEGETABLE OILS**

Корнев А.Ю., Князева Л.Г.
Kornev A.Yu., Knyazeva L.G.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)
FGBNU "All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture" (Russia, Tambov)

Аннотация. Приведены результаты исследования физико-химических и защитных свойств растительных масел. Показано, что рафинирование снижает защитную эффективность растительных масел. Нерафинированные подсолнечное и рапсовое масла можно использовать для защиты от коррозии в закрытых неотапливаемых помещениях в отсутствие прямых атмосферных осадков, а их отстои - в открытой атмосфере.

Ключевые слова: защита от коррозии, растительные масла, физико-химические свойства, противокоррозионные
Abstract: The results of the study of the physicochemical and protective properties of vegetable oils are presented. It is shown that unrefined sunflower and rapeseed oils can be used for corrosion protection in closed unheated rooms in the absence of direct atmospheric precipitation, and their sediments - in an open atmosphere.

Key words: corrosion problems, agricultural production, climate, seasonality, operating environment, steel, protection

Введение

Известно применение нетоксичного биологически легко расщепляемого растительного сырья в качестве компонентов для получения противокоррозионных материалов. Например, со времен древнего Египта и древнего Рима для этих целей используют олифы [1]. В состав растительных масел входят триглицериды жирных кислот различной молекулярной массы ($\geq 95\%$); двусосновные кислоты, образующиеся при окислении масел; небольшое количество свободных жирных кислот, фосфолипидов, стероидов, витаминов, красящих и слизистых веществ [2, 3], обладающих низкими температурами замерзания и помутнения. Необходимо отметить, что на почве за 21 день происходит полное (на 100 %) разложение рапсового масла, а минеральное масло за это время разлагается всего лишь на 45 % [2], поэтому разработка новых ингибиторов коррозии с компонентами из растительных масел безусловно актуальна хотя бы с экологической точки зрения [4-12].

Методика эксперимента

Исследовали нерафинированные и рафинированные рапсовое (фермерское) и подсолнечное «Инжавинское» масла, а также льняное, оливковое, кукурузное, горчичное, моторное М10Г2(к), товарное и отработанное (ММО). Использовали метод инфракрасной (ИК) спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра «Infracum FT-801». Хроматографический анализ масел проводили на газовом хроматографе «Кристалл-2000 м» с пламенно-ионизационным детектором с программным обеспечением «Хроматэк-Аналитик». Кинематическую вязкость определяли в соответствии с ГОСТ 33-82 (вискозиметр ВПЖ-4, точность термостатирования $\pm 5^{\circ}\text{C}$), кислотное число - в соответствии с ГОСТ 5985-79 (СТ СЭВ 3963-83), краевые углы смачивания - расчетным методом [13]. Для потенциостатических исследований использовали электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания) с потенциостатом SI 1287. Ускоренные коррозионные испытания по ГОСТ 9.054-75 проводили в термовлагокамере Г-4 с автоматическим регулированием параметров влажности и температуры, с периодической конденсацией влаги на образцах, по ГОСТ 9.042-75 - в 0,5 М растворе хлорида натрия. Натурно-стендовые испытания проводили в соответствии с ГОСТ 17332-71.

Результаты и обсуждение.

Было обнаружено, что рафинированные рапсовое (РМ) и подсолнечное (ПМ) масла (таблица 1) имеют более высокие температуры (Т) застывания и помутнения. А рафинированием избавляются, в том числе, от фосфолипидов и воскообразных веществ, которые отвечают за защитные свойства растительных масел, что показано ниже.

Таблица 1. Низкотемпературные характеристики

Исследуемые вещества	Т застывания, °С	Т помутнения, °С
РМ нерафинированное/ рафинированное	-27/-24	-18/-15
ПМ нерафинированное/ рафинированное	-25/-20	-22/-18

Идентичность ИК-спектров исследованных РМ и ПМ (рис. 1) можно объяснить наличием одних и тех же функциональных групп при близких составах.

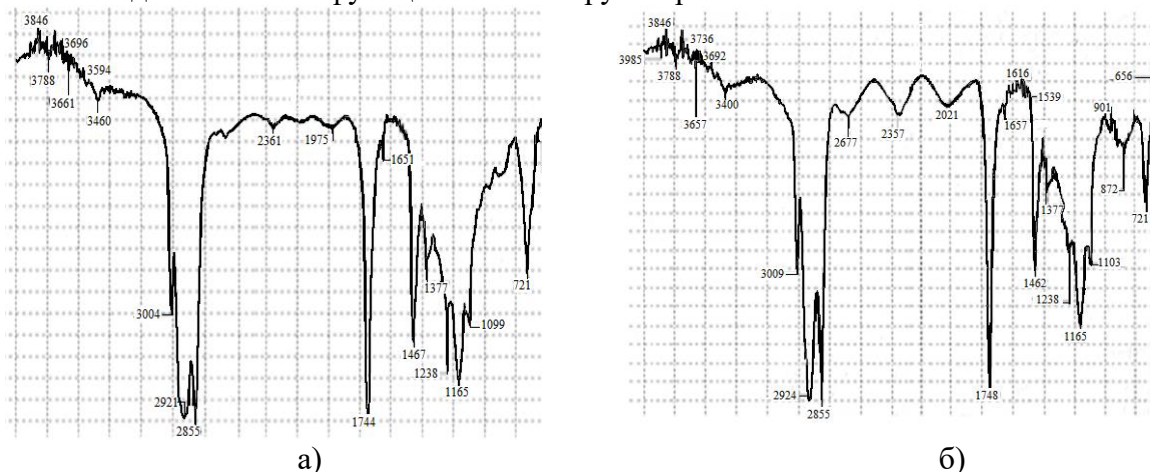


Рис.1. ИК-спектры нерафинированного РМ (а) и ПМ (б)

Различия в частотных характеристиках сигналов, соответствующих углеродному скелету жирно-кислотных фрагментов молекулы, связаны с отличиями в количественном и качественном составе компонентов масел, которые наблюдаются и при хроматографических исследованиях (таблица 2). Для РМ и ПМ характерно высокое содержание кислотных остатков олеиновой (59,53 и 49,47 %, соответственно), линолевой (21,36 и 9,38 %), линоленовой (9,27 и 18,14 %), пальмитиновой (4,75 и 8,34 %), стеариновой (1,9 и 4,7 %) кислот. Среди кислотных остатков, отсутствующих в ПМ, следует назвать эруковую (0,15 %) и лигноцериную (9,13 %) кислоты.

Таблица 2. Результаты хроматографического анализа исследуемых РМ и ПМ

Кислоты, входящие в состав триглицеридов растительных масел	Содержание кислот (%) в:	
	РМ	ПМ
Олеиновая (октадеценовая) C ₁₈ H ₃₄ O ₂	59,53	49,47
Линолевая (октадекадиеновая) C ₁₈ H ₃₂ O ₂	21,36	9,38
Линоленовая (октадекатриеновая) C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9,27	18,14
Пальмитиновая (гексадекановая) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4,75	8,34
Стеариновая (октадекановая) C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1,9	4,7
Миристиновая (тетрадекановая) C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,05	4,8
Арахидиновая (эйкозановая) C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,67	2,34
Бегеновая (докозановая) C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,06	1,72
Пальмитолеиновая (гексадеценовая) C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,2	0,5
Гонделиновая (эйкозеновая) C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1,35	0,24
Пентадекановая (пентадециловая) C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,02	0,23
Эйкозодиеновая C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0,14	0,14
Эруковая (докозеновая) C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0,15	-
Лигноцериновая (тетракозановая) C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0,13	-
Нервоновая (тетракозеновая) C ₂₄ H ₄₆ O ₂	0,12	-
Маргаринолеиновая (гептадеценовая) C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0,06	-
Маргариновая (гептадекановая) C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,04	-
Лауриновая (додекановая) C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,01	-

Близкие составы привели к похожим свойствам ПМ и РМ. Различные образцы нерафинированных растительных масел (таблица 3) оказались близки, как между собой, так и с моторными маслами по физико-химическим характеристикам. Так, например, плотности ПМ и РМ при 20 °С отличались друг от друга на 0,005 г/см³, рафинирование слабо влияло на этот показатель (в пределах ± 1%).

Таблица 3. Физико-химические характеристики растительных масел

Исследуемое масло	Плотность при 20 °С г/см ³	Кислотное число, мг КОН/г	Кинематическая вязкость, мм ² /с		Краевые углы смачивания (θ), ⁰	Диаметр пятна износа, мм
			20 °С	100 °С		
Рапсовое	0,913	1,20	77	8,9	1,1	0,28
Подсолнечное	0,918	1,70	63	8,7	2,0	0,26
М-10Г ₂ (к)	0,840	1,25	23	9,6	11,6	0,20

Исследование влияния температуры в диапазоне 20 – 90 °С на плотность РМ и ПМ позволило получить аналитическую зависимость (рис. 2а) (1):

$$\rho_{tm} = \rho_m - k_{\rho m} \cdot \Delta t \quad (1)$$

где ρ_{tm} – плотность масла при температуре t °С; ρ_m – плотность масла при температуре 20 °С; $k_{\rho m}$ – температурный коэффициент изменения плотности, для рапсового масла $k_{\rho m} = 0,716$ кг/м³·°С; для подсолнечного $k_{\rho m} = 0,727$ кг/м³·°С; $\Delta t = (t - 20)$ – перепад температур, °С

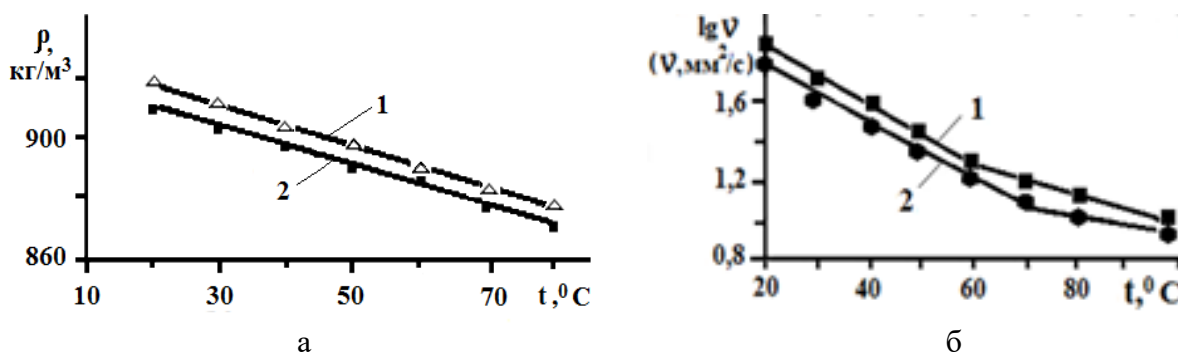


Рис. 2. – Влияние температуры на плотность (а) и кинематическую вязкость (б) РМ (1) и ПМ (2)

Температура оказывает влияние и на кинематическую вязкость масел (рис. 2б). Участки с линейной зависимостью наблюдаются в диапазоне температур 20-60 °С для РМ и ПМ.

$$\lg \nu_t = \lg \nu_{20} - k_{\nu} \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где $\lg \nu_t$ – логарифм кинематической вязкости масла при температуре t °С; $\lg \nu_{20}$ – логарифм кинематической вязкости масла при температуре 20 °С; k_{ν} – температурный коэффициент изменения логарифма кинематической вязкости, для рапсового масла $k_{\nu} = 0,725$; для подсолнечного $k_{\nu} = 0,685$; $\Delta t = (t - 20)$ – перепад температур, °С.

На полулогарифмических кривых наблюдаются изломы при температуре 60 °С для исследуемого РМ и 70 °С – для ПМ, предположительно связанные с автоструктурированием масел при определенной температуре, в результате чего скачкообразно меняется характер зависимости $\lg \nu = f(T)$. Этому способствует увеличение длины углеводородного радикала алканов, молекулы которых не способны ассоциировать за счет водородных связей под воздействием температуры. Учитывая многокомпонентный состав растительных масел, кажущееся автоструктурирование можно интерпретировать вкладом составляющих Ван-дер-Ваальсова взаимодействия и образования водородных связей между полярными группами свободных карбоновых кислот, фосфолипидов, ацил-глицеридов и др.

Данные электрохимических исследований (рис. 4) показывают наличие защитных

свойств у растительных масел. Незначительное смещение потенциалов коррозии стали в сторону более положительных значений происходит. Токи и, соответственно, скорости электрохимической коррозии, уменьшаются. По ходу поляризационных кривых, можно отметить анодное ингибирование процесса всех исследуемых масел. Наилучшие результаты показывает РМ, $K_{ох} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \text{ ч.}$, $Z = 80 \%$.

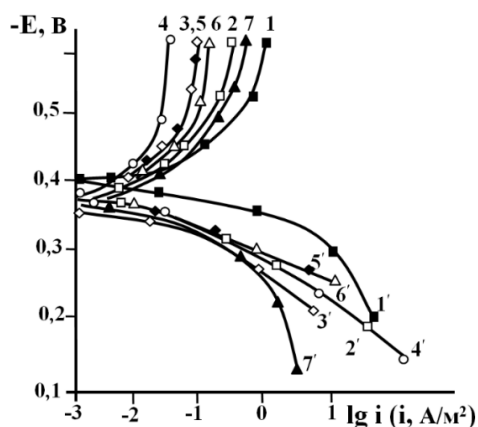


Рис. 4. Катодные (1,7) и анодные (1'-7') поляризационные кривые стали Ст3 в 0,5 М растворе NaCl без покрытия (1,1') и покрытых маслами: 2,2' - подсолнечным; 3,3' - рапсовым; 4,4' - оливковым; 5,5' - кукурузным; 6,6' - льняным; 7,7' - горчичным

По ускоренным коррозионным испытаниям (таблица 4) в термовлагокамере Г-4 лучшими защитными свойствами из растительных масел обладают РМ, оливковое и кукурузное, у которых $Z = 95 - 98 \%$, что выше, чем у свежего и отработанного моторного масел ($Z = 87$ и 90% , соответственно).

Таблица 4. Результаты ускоренных коррозионных испытаний на стали Ст3

№ пп	Исследуемое масло	Толщина покрытия, мкм	Защитная эффективность, %	
			Термовлагокамера Г-4	0,5 М NaCl
1	РМ нерафинированное/ рафинированное	17/16	95/93	70/68
2	ПМ нерафинированное/ рафинированное	18/17	86/80	55/50
3	Льняное	10	75	60
4	Оливковое	14	98	75
5	Кукурузное	20	95	75
6	Горчичное	11	63	30
7	М-10Г ₂ (к)/ММО	15/25	87/90	47/56

Аналогичные результаты получены при ускоренных коррозионных испытаниях в 0,5 М растворе NaCl, но максимальная защитная эффективность для растительных масел составляет $Z = 70 - 75 \%$, а для М-10Г₂(к) и ММО – 47 и 56 %, соответственно. Нанесение покрытий из растительных масел на влажную поверхность изменяет их защитную эффективность незначительно (на 1 - 3 %).

Рафинирование масел снижает их защитную эффективность (таблица 2).

Таким образом, ПМ и РМ, более дешевые и доступные, обладают к тому же достаточно высокими защитными свойствами при ускоренных коррозионных испытаниях.

При натурно-стендовых испытаниях стальные пластины, покрытые пленками РМ и ПМ, начали корродировать уже в первый месяц экспозиции (таблица 5), а через год большая часть поверхности стальных образцов была покрыта ржавчиной (защитная эффективность покрытий подсолнечного и рапсового масел составила 15 и 25 %, соответственно). При хранении в неотопляемом помещении через 12 месяцев $Z = 85$ и 90% , соответственно. Возможно, низкая защитная эффективность растительных масел в открытой атмосфере связана с активным смывом покрытий атмосферными осадками и недостаточно высокими

адгезионными свойствами, особенно при высоких температурах. Этого недостатка лишены отстой ПМ и РМ (таблица 5).

Таблица 5. Результаты натурно-стендовых испытаний

Растительные масла	Защитная эффективность, Z, %:					
	открытая атмосфера			неотапливаемое помещение		
	3 месяца	6 месяцев	12 месяцев	3 месяца	6 месяцев	12 месяцев
ПМ	38	27	15	100	100	85
Отстой ПМ	100	100	100	100	100	100
РМ	45	33	25	100	100	90
Отстой РМ	100	100	100	100	100	100

Примечания - Скорость коррозии незащищенной стали, $г/м^2ч \cdot 10^3$. Открытая атмосфера: $K_3 - 10$; $K_6 - 9,5$; $K_{12} - 10,2$; неотапливаемое помещение: $K_3 - 1,6$; $K_6 - 1,5$; $K_{12} - 2,0$. Индекс-длительность испытаний, месяц.

Заключение. В качестве противокоррозионных материалов из-за более низких температур застывания более перспективны нерафинированные растительные масла. По физико-химическим свойствам различные образцы нерафинированных растительных масел близки между собой и с моторными маслами. Подсолнечное и рапсовое масла, в том числе некондиционные, можно использовать для защиты от коррозии в закрытых неотапливаемых помещениях в отсутствии прямых атмосферных осадков, а их отстой – в открытой атмосфере.

Список использованной литературы

1. Щербаков В. Г. Технология получения растительных масел. М.: Колос, 1992. 206 с.
2. Князева Л. Г., Прохоренков В. Д. Растительные масла для противокоррозионной защиты. // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 2 (52). С. 22 – 27.
3. Князева Л. Г., Прохоренков В. Д., Петрашев А. И. Растительные масла для противокоррозионной защиты. // Сельский механизатор. 2009, № 7. С. 35.
4. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др. М.: 3-е изд., перераб. и доп. Колос, 1992. 448 с.
5. Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Зенцов, Н.А. Гафаров, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, Ф.Н. Латыпова, Ингибиторы коррозии Т.3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии, М, Изд-во «Интер», 2005, 346 с.
6. Patent EP-2302023-A2. Priority 2002-10-04.
7. Patent WO/2004/033605. Публикация 22.04.2004.
8. Патент РФ 2518829. Публикация 10.06.2014.
9. Патент РФ № 2680077. Опубликовано 2019-02-14.
10. Патент РФ 2735018С1. Опубликовано 2020-10-27
11. Vigdorovich, V.I., Tanygin, A.Yu., Tanygina, E.D. Performance of rapeseed oil protective coatings in the atmospheric corrosion of steel//Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2009, 45(4).Pp. 281–287.
12. Vigdorovich, V.I., Tanygin, A.Yu., Tanygina, E.D., Selemenev, V.F., Nazarova, A.A. Rapeseed-oil mixtures for protecting metals from atmospheric corrosion//Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2009, 45(2).Pp. 103–114
13. Петрашев А. И. Смачивающие и защитные свойства консервационных материалов. // Практика противокоррозионной защиты. 2003. №1 (27). С. 16 – 19.

УДК 541.183
ББК 24.583

**СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ГЛАУКОНИТОМ
БОНДАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ
SORPTION OF CATIONS OF METALS OF THE IRON GROUP BY GLAUCONITE FROM THE
BONDAR DEPOSIT UNDER DYNAMIC CONDITIONS**

Алехина О.В., Урядникова М.Н., Урядников А.А
O.V. Alekhina, M.N. Uryadnikova, A.A. Uryadnikov

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина» (Россия, г. Тамбов)
FGBOU VO «Tambov State University behalf of G.R. Derzhavin» (Tambov, Russia)

Аннотация. Изучена избирательность сорбции глауконита Бондарского месторождения в динамических условиях по отношению к растворам смеси катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II). Линейная скорость потока составляла 0,3 и 0,5 м/ч, а высота слоя сорбента – 0,5 и 1,5 см.

Abstract. The selectivity of sorption of glauconite from the Bondarskoe deposit under dynamic conditions with respect to solutions of a mixture of cations Fe (II), Co (II), and Ni (II) has been studied. The linear flow rate was 0.3 and 0.5 m/h, and the height of the sorbent layer was 0.5 and 1.5 cm.

Ключевые слова: сорбция, глауконит, железо, кобальт, никель, поток.

Key words: sorption, glauconite, iron, cobalt, nickel, flow.

Решение вопросов очистки хозяйственных, технологических и сточных вод от катионов металлов является важной прикладной задачей. В настоящее время сорбционная очистка по объемам использования в промышленности значительно уступает реагентной. Это обусловлено целым рядом причин, в частности, отсутствием данных по селективности действия активных центров (АЦ) сорбентов при очистке вод, содержащих целый комплекс удаляемых сорбатов.

Дело в том, что, если АЦ сорбентов в высокой степени селективны, т.е. сорбируют частицы сорбата строго определенной природы при наличии близких или многократно превышающих исходных концентраций всех других, то возможна последовательная сорбционная очистка соответствующих вод различных технологических переделов без использования промежуточных емкостей для сбора образующихся стоков [1].

Целью настоящей работы явилось изучение избирательности сорбции 95%-го концентрата глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области в динамических условиях по отношению к растворам смесей катионов группы железа.

Методика эксперимента

Сорбент, в качестве которого использован 95%-ный концентрат глауконита Бондарского месторождения (ТУ-2164-002-03039858-08), подвергался предварительной обработке, согласно [2]. Сорбцию катионов группы железа проводили из сульфатных растворов соответствующих солей при 0,1 мМ исходной концентрации. Использовался специально сконструированный адсорбер, через который рабочий раствор протекал при линейной скорости потока 0,3 и 0,5 м/ч и высоте слоя сорбента 0,5 и 1,5 см (ламинарное течение). Концентрацию катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) на всех стадиях сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спектроскан – МАКС-GV» с точностью по определяемым продуктам не ниже 0,01% от их абсолютного количества в растворе.

Степень извлечения катионов оценивали посредством коэффициента сорбции ρ , представляющего собой отношение разности концентраций катионов в исходном растворе и в среде в данный момент времени и (или) по завершению эксперимента к их начальной величине.

В целях уточнения относительной сорбционной способности катионов в ряде экспериментов использовали растворы состава:

0,14 мМ Fe(II) + 0,14 мМ Ni(II) + 0,02 мМ Co(II)

0,14 мМ Ni(II) + 0,14 мМ Co(II) + 0,02 мМ Fe(II)

1,4 мМ Fe(II) + 1,4 мМ Ni(II) + 0,02 мМ Co(II)

1,4 мМ Ni(II) + 1,4 мМ Co(II) + 0,02 мМ Fe(II)

Результаты и обсуждение

В таблицах 1 и 2 приведены величины динамической емкости сорбента (Q) при сорбции катионов группы железа из проточных одно- и трехкомпонентных растворов как функции продолжительности сорбции, линейной скорости потока и высоты слоя сорбента. Такой подход позволяет сопоставить влияние этих факторов на Q сорбента, а также высказать предположение об отсутствии или наличии селективности активных центров.

Таблица 1. Зависимость динамической емкости глауконита по исследуемым катионам от их природы и продолжительности сорбции при линейной скорости потока 0,3 м/ч. h, см: числитель - 0,5, знаменатель - 1,5 см.

Интервал времени от начала сорбции, мин	Q·10 ³ , ммоль/г					
	Fe(II)		Ni(II)		Co(II)	
	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃
0 - 20	1,67	1,66	1,60	1,60	1,65	1,60
	0,34	0,35	0,34	0,35	0,33	0,36
20 - 40	1,47	1,56	1,45	1,40	1,64	1,20
	0,31	0,35	0,33	0,35	0,35	0,36
40 - 60	1,46	1,56	1,50	1,40	1,65	1,20
	0,31	0,35	0,35	0,34	0,34	0,35

K₁ – в растворе один вид катионов, K₃ – в растворе одновременно Fe(II), Co(II) и Ni(II).

При высоте слоя сорбента 0,5 см (таблица 1, 2 - числитель) динамическая емкость практически одинакова для одно- и трех компонентных растворов в случае сорбции катионов Fe(II) и Ni(II). Q несколько снижается с увеличением времени сорбции, что обусловлено уменьшением концентрации АЦ во времени. Для катионов Co(II) наблюдается несколько иная зависимость. Так, Сорбция Co(II) становится менее эффективной при переходе от однокомпонентных к трехкомпонентным растворам и Q_{Co(II)} из трехкомпонентных растворов существенно снижается с ростом времени сорбции.

Таблица 2. Зависимость динамической емкости глауконита по исследуемым катионам от их природы и продолжительности сорбции при линейной скорости потока 0,5 м/ч. h, см: числитель - 0,5, знаменатель - 1,5 см.

Интервал времени от начала сорбции, мин	Q·10 ³ , ммоль/г					
	Fe(II)		Ni(II)		Co(II)	
	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃	K ₁	K ₃
0 - 20	2,78	2,75	2,20	2,50	2,75	2,40
	0,49	0,62	0,63	0,62	0,62	0,63
20 - 40	2,79	2,70	2,30	2,10	2,75	1,32
	0,59	0,62	0,60	0,62	0,62	0,63
40 - 60	2,50	2,33	2,70	2,49	2,75	0,70
	0,61	0,62	0,63	0,62	0,62	0,63

K₁ – в растворе один вид катионов, K₃ – в растворе одновременно Fe(II), Co(II) и Ni(II).

Согласно полученным данным (таблица 1, 2), емкость сорбента по катионам металлов группы железа пропорционально возрастает с ростом линейной скорости потока в интервале 0,3 - 0,5 м/ч. Видимо, кинетика сорбции определяется количеством вещества сорбата, подводимого к активным центрам в единицу времени, а диффузионные закономерности не играют существенной роли. Поэтому время контакта не сказывается на величине Q сорбента.

Полученные данные позволяют считать, что различные активные центры глауконита избирательно сорбируют катионы Fe(II) и Ni(II). Катионы Co(II) сорбируются на любых оставшихся свободными активными центрах при полной сорбции Fe(II) и Ni(II).

Увеличение высоты слоя сорбента в 3 раза ($h = 1,5$ см), при прочих неизменных условиях, качественно не изменяет наблюдаемую картину при сорбции катионов Fe(II) и Ni(II) (таблица 1 и 2 - знаменатель). Следует отметить, что в данных условиях $Q_{Co(II)}$ практически равна динамической емкости глауконита по Fe(II) и Ni(II). Видимо, полученная концентрация АЦ была достаточной для сорбции всех катионов Co(II) из раствора и конкуренция за них между катионами Fe(II), Co(II) и Ni(II) отсутствовала.

Тем не менее, с ростом высоты слоя сорбента, наблюдается общая закономерность снижения величины динамической емкости по всем исследуемым катионам. Вероятно, это связано с эффектом частичного слипания частиц сорбента, что уменьшает удельную концентрацию АЦ, приведенную к единице массы сорбента.

В целях уточнения относительной сорбционной способности катионов дополнительно получены результаты сорбции из растворов, в которых исходное содержание Co(II) и Ni(II) превышало начальную концентрацию Fe(II) в 7 и 70 раз. То же самое касается пониженной концентрации Co(II) в присутствии Fe(II) и Ni(II).

Сорбция кобальта из однокомпонентных и трехкомпонентных растворов практически идентична (рис. 1а, кривые 1 и 4.) Увеличение исходной концентрации Fe(II) и Ni(II) в 1,4 раза и снижение содержания Co(II) до 0,02 ммоль/л незначительно уменьшает во времени $\rho_{Co(II)}$ (рис. 1а, кривые 1 и 2). Рост исходного содержания Fe(II) и Ni(II) по отношению к Co(II) до 70 раз более резко снижает $\rho_{Co(II)}$ во времени (рис. 1а, кривая 3).

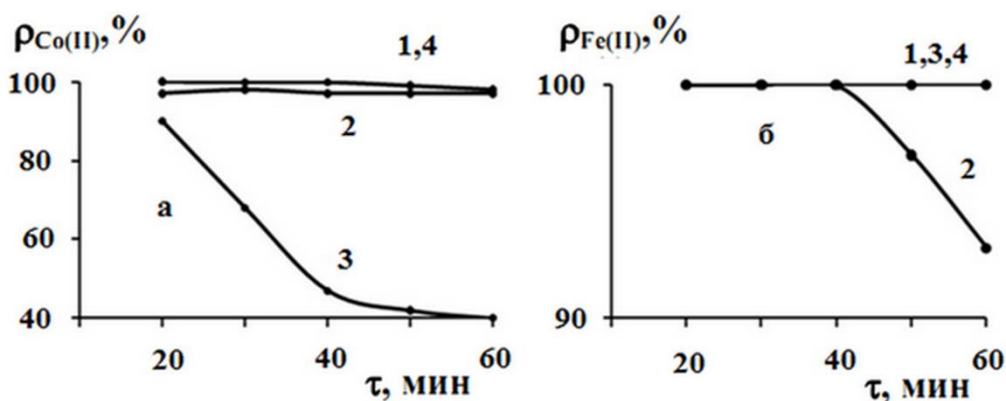


Рис. 1. Зависимость величины $\rho_{Co(II)}$ (а) и $\rho_{Fe(II)}$ (б) от состава растворов и продолжительности процесса при сорбции глауконитом катионов из сульфатных сред при $u = 0,3$ м/ч, $h = 1,5$ см. 1 и 4 соответственно трех- и однокомпонентные растворы с исходной концентрацией Fe(II), Co(II) и Ni(II), равной 0,1 ммоль/л. Составы остальных растворов: 2 – 0,02 ммоль/л Co(II) (а) или Fe(II) (б) и по 0,14 ммоль/л Fe(II) и Ni(II) (а) или Co(II) и Ni(II) (б). 3 - 0,02 ммоль/л Co(II) (а) или Fe(II) (б) и по 1,4 ммоль/л Fe(II) и Ni(II) (а) или Co(II) и Ni(II) (б).

Сорбция Fe(II) из одно- и трехкомпонентных растворов практически идентична, т.е. наличие Co(II) и Ni(II) в той же исходной концентрации (0,1 ммоль/л) и многократно пониженной ионов Fe(II) практически не сказывается на величине $\rho_{Fe(II)}$. Так, снижение

исходной концентрации катионов Fe(II) в 5 раз при превышении над ними содержания ионов Co(II) и Ni(II) в 7 раз приводит к уменьшению $\rho_{\text{Fe(II)}}$ при $\tau \leq 50$ минут (рис. 1б, кривая 2). Но последующий рост исходного содержания ионов Co(II) и Ni(II) в 70 раз (их исходные концентрации 1,4 ммоль/л) вновь вызывает практически полную сорбцию Fe(II).

Таким образом, полученные результаты показывают, что АЦ глауконита избирательно сорбируют катионы различной природы в области изученных концентраций их в жидкой фазе. Это представляет практический интерес, поскольку сорбционную очистку на глауконите можно с одинаковой эффективностью вести как из многокомпонентных растворов, так и последовательно из однокомпонентных растворов сорбатов той же природы.

Список использованной литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Урядникова М.Н. Оценка избирательности активных центров сорбентов и сорбции экотоксикантов из многокомпонентных растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 9. С. 51 – 54.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Урядникова М.Н. Сорбция двухзарядных ионов металлов группы железа глауконитом из трехкомпонентных стационарных и проточных растворов и сред, содержащих катионы жесткости // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 1. С. 35 – 42.

УДК 504.3.054

ББК 20.171

**ОБРАЗОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ АТМОСФЕРУ ВЕЩЕСТВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ
ТАМБОВСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА
FORMATION OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS AT THE ENTERPRISES OF THE
TAMBOV INDUSTRIAL HUB**

Рязанов А.В.
Ryazanov A.V.

*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
(Россия г. Тамбов)
Tambov State University named after G.R. Derzhavin
Russia, Tambov*

Аннотация: Рассмотрен состав загрязнителей атмосферного воздуха, формирующихся в результате деятельности предприятий образующих северо-восточный промышленный узел города Тамбова. Показана взаимосвязь качественного и количественного состава выбросов с характером и масштабами производственных процессов.

Abstract: The composition of atmospheric air pollutants formed as a result of the activities of enterprises forming the northeastern industrial hub of the city of Tambov is considered. The relationship between the qualitative and quantitative composition of emissions with the nature and scale of production processes is shown.

Ключевые слова. Промышленное предприятие, загрязняющие вещества, загрязнение атмосферы.

Keywords. Industrial plant, pollutants, air pollution.

Северо-восточный промышленный узел Тамбова в настоящее время является единственным крупным производственно-территориальным образованием на территории города. Сейчас в его состав входит шесть относительно крупных предприятий, объединенных как по географическому признаку, так и по признаку сходства реализуемых технологических процессов [1]. Это обуславливает в целом однонаправленное воздействие на окружающую среду прилегающих территорий. На этой же территории находится Тамбовская ТЭЦ, покрывающая 30% областной потребности в электроэнергии и 70% потребности города в тепловой энергии [2].

Образование и выделение в атмосферу загрязняющих веществ на предприятиях происходит, преимущественно, вследствие осуществления основной производственной деятельности, а также при эксплуатации автомобильного транспорта.

Так, на ОАО «Корпорация «Росхимзащита» при изготовлении поглотителя, используемого в средствах индивидуальной защиты органов дыхания, в атмосферу может выделяться щелочной аэрозоль, пыль алюмосиликатов, хлорида лития. В процессе обработки и сварки металлических деталей образуются марганец и его оксиды, оксид железа, пыль неорганическая (SiO_2 20-70%), фтористый водород, азота диоксид, углерода оксид, пыль абразивная, пыль металлическая. При покраске изделий – ацетон, н-бутиловый спирт, ксилол, этиловый спирт, уайт-спирит, сольвент, бутилацетат, толуол и другие летучие органические вещества. Функционирование гальванического отделения сопровождается выделением в воздух гидроксида натрия, серной кислоты, тетрабората натрия. Остальные производственные участки и отделения характеризуются своими специфическими и неспецифическими атмосферными загрязнителями.

Всего, в результате деятельности предприятия, в атмосферу поступает 34 наименования загрязняющих веществ. Для 21 из них установлены величины предельно-допустимой концентрации, для 13 – ориентировочно-безопасный уровень воздействия. В количественном выражении наибольшая масса образующихся атмосферных загрязнителей приходится на вещества 3-4 классов опасности, а также на загрязнители, для которых класс опасности не установлен. Вещества 1 и 2 класса образуются в незначительных количествах от общей массы (чуть более одного процента). Отсутствие вблизи промплощадки предприятия жилых

домов и общественных зданий уменьшает потенциальную возможность негативного воздействия на здоровье населения [3].

Так же как и для ОАО «Корпорация «Росхимзащита» для АО «Тамбовмаш» основным видом деятельности является изготовление средств защиты органов дыхания, а так же изделий из полимерных материалов, запасных частей для автомобильной техники, химической аппаратуры и нестандартного оборудования. При этом используются различные способы обработки металлов, полимерных материалов, нанесение лакокрасочных и гальванических покрытий. В результате образуется обширный перечень загрязняющих атмосферу веществ. Более 60 процентов от их суммарной массы относится к категории малоопасных. Вещества 1 и 2 классов составляют менее 8 процентов от общей массы. Однако вещества, проходящие по категории ориентировочно-безопасный уровень воздействия (ОБУВ) составляют почти треть от массы, что вызывает определенную обеспокоенность [4].

Производственные процессы реализуемы на АО «Тамбовгальванотехника» им С.И. Лифшица» сходны с таковыми на АО «Тамбовмаш», в связи с чем, имеет определенное сходство и структура выбросов, формирующихся на территории предприятия. Малоопасные загрязнители атмосферы, относящиеся к 4 и 5 классам опасности составляя более 50 процентов от общей массы. Опасные загрязнители 1 и 2 классов суммарно составляют чуть более 2 процентов. Однако, на вещества регламентированные по показателю ориентировочно безопасного уровня воздействия приходится более 40 процентов от общей массы, что требует более тщательного контроля за состоянием приземного слоя атмосферы вблизи предприятия.

Производственная деятельность ПАО «Тамбовский завод «Электроприбор» также характеризуется наличием ряда технологических процессов, сопровождающихся выделением в атмосферу загрязняющих веществ. Основными источниками образования атмосферных загрязнителей являются следующие виды производства: прессование и обработка пластмасс; гальваническое производство, производство печатных плат; литейное и термическое. Всего на предприятии имеется 176 организованных и 2 неорганизованных источников выбросов.

Малоопасные загрязнители атмосферного воздуха составляя порядка 75 процентов от общей массы выделяющихся веществ. Опасные суммарно составляют более 8 процентов. Вещества с неустановленным классом опасности регламентированные по показателю ОБУВ составляют почти 16 процентов от общей массы.

В связи с особенностями профиля и характером осуществляемых производственных процессов, в результате деятельности АО «АРТИ-Резинопласт» образуются значительные объемы загрязняющих атмосферу веществ. Формирование выбросов связано, как с основной производственной деятельностью, так и с реализацией вспомогательных процессов. В выбросах преобладают малоопасные загрязнители. На их долю приходится почти половина от общей массы выбрасываемых веществ. Но, в отличие от других рассмотренных предприятий, входящих в состав промышленного узла, опасные загрязнители 1-2 классов опасности составляют в сумме почти 16 процентов от массы. Кроме того, загрязнители с неустановленным классом опасности составляют треть от валового выброса. В большинстве своем, это органические вещества сложного строения, которые кроме непосредственного токсического воздействия, могут вступать в химические взаимодействия и подвергаться трансформации под влиянием физических факторов окружающей среды. Как результат, не исключено образование вторичных загрязнителей, представляющих большую угрозу для окружающей среды и здоровья населения.

Функционирование ТЭЦ города Тамбова, также как и других подобных объектов сопровождается образованием значительного количества газообразных загрязняющих веществ. Это в первую очередь оксиды азота, углерода и серы – продукты сгорания

органического топлива и окисления при высокой температуре азота, содержащегося в атмосферном воздухе.

Кроме данных крупнотоннажных загрязнителей, образующихся при работе котельных установок, в результате функционирования ТЭЦ, как крупного производственного объекта, с большим количеством структурных подразделений образуются и другие загрязняющие вещества, однако, их объем относительно невелик. В качестве таковых второстепенных источников загрязнения атмосферы можно отметить мазутное хозяйство, химический цех, склады, транспортный цех мастерские и т.д. Вследствие их функционирования образуются и выделяются в атмосферу, через систему вентиляции и из неорганизованных источников предельные углеводороды, сероводород, гидроксид кальция, абразивная пыль, оксиды железа и марганца и целый ряд других загрязнителей.

В целом по предприятию, выбросы загрязняющих атмосферу веществ составляют более тысячи тонн в год. Несмотря на значительные объемы выделяющихся атмосферных загрязнителей, более чем на порядок превосходящие выбросы остальных предприятий, составляющих Тамбовский промышленный узел, их состав не вызывает серьезных опасений. Преобладают загрязнители 3-4 классов опасности, составляющие более 99 процентов от общей массы. Соответственно на опасные вещества и вещества, регламентированные по ориентировочно-безопасному уровню воздействия, приходится менее одного процента. Причем на опасные загрязнители приходится менее одной тысячной процента, или 6,5 килограммов в год в абсолютном выражении.

Среди загрязняющих веществ 3-4 классов основная часть приходится на оксиды азота, углерода и серы. Эти компоненты отходящих газов являются естественными для атмосферы Земли и представляют угрозу лишь в большой концентрации, когда взаимодействуя с парами воды, способствуют закислению осадков.

Таким образом, образование загрязнителей атмосферного воздуха, на предприятиях составляющих Тамбовский промышленный узел, связано с производственной деятельностью. Различия по количеству выделяющихся аэрозольных, паро- и газообразных веществ, связаны, в первую очередь, с характером и масштабом производственной деятельности.

Количественное соотношение массы, поступающих в атмосферу веществ, приведено на диаграмме (рисунок 1).

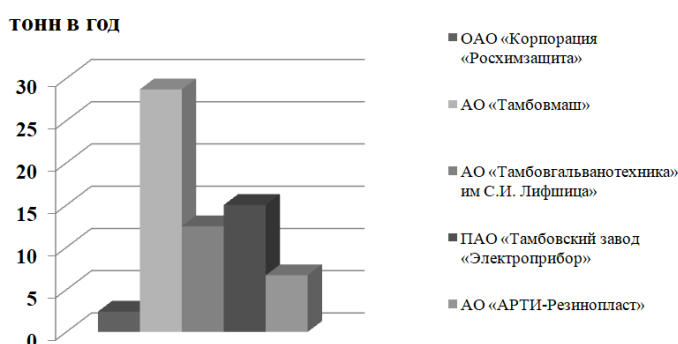


Рис. 1. Количество выделяющихся в атмосферу загрязняющих веществ на ряде предприятий Тамбовского промышленного узла.

На диаграмме не отражено количество загрязнителей образующихся вследствие функционирования филиала ПАО «Квадра» – «Тамбовская генерация» (Тамбовская ТЭЦ). Это связано с тем, что их количество в 17,5 раз превышает суммарный выброс остальных рассмотренных предприятий. Кроме того, не рассмотрены выбросы в атмосферу, образующиеся в результате производственной деятельности ПАО «Пигмент». Данное предприятие не придает публичной огласке свою природоохранную документация. Однако, если судить по отчету о состоянии окружающей среды на территории региона, выбросы предприятия должны составлять менее 300 тонн в год [5].

Из представленных на диаграмме предприятий наибольшее количество загрязняющих веществ приходится АО «Тамбовмаш», наименьшее на ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Это напрямую связано с масштабами их производственной деятельности. Оставшиеся предприятия занимают промежуточное положение.

Кроме валового выброса интерес представляет и количественное соотношение загрязнителей согласно классам опасности. На рисунке 2 представлена диаграмма отражающая количество поступающих загрязнителей 1 и 2 классов опасности, то есть представляющих наибольшую угрозу для окружающей среды и здоровья населения.

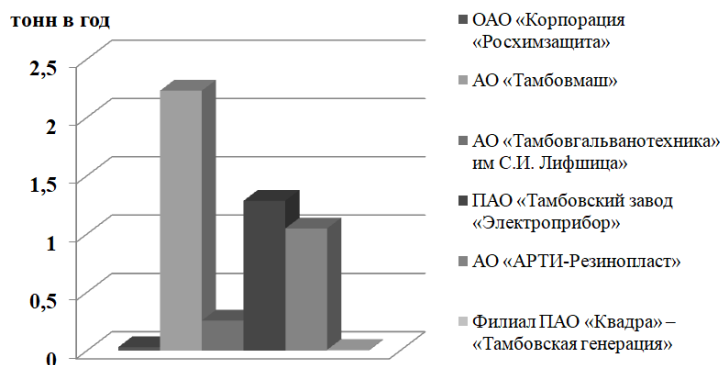


Рис. 2. Количество выделяющихся в атмосферу загрязняющих веществ 1-2 классов опасности на ряде предприятий Тамбовского промышленного узла.

Из диаграммы следует, что наименьшее количество опасных загрязнителей образуется в результате деятельности ОАО «Корпорация «Росхимзащита» и Филиала ПАО «Квадра» – «Тамбовская генерация». Для первого не характерны масштабные производственные процессы и соответственно образование значительного количества загрязняющих веществ, в том числе и высокоопасных. На предприятиях энергетики наиболее опасным загрязнителем, образующимся при сжигании топлива, считается бенз/а/пирен. Его количество напрямую зависит от вида топлива и особенностей организации процесса его сжигания. Использование в качестве топлива природного газа уменьшает количество образующегося токсиканта. Кроме того, выброс через высокую трубу способствует рассеиванию загрязнителей и уменьшению приземных концентраций. Так как опасные загрязнители составляют незначительную часть в общем объеме выбрасываемых в атмосферу веществ, то распределение массы менее опасных загрязнителей 3-4 классов опасности будет в целом соответствовать картине валового выброса.

Список использованной литературы

1. Рязанов А.В. Отдельные аспекты деятельности по обращению с твердыми отходами предприятия входящего в тамбовский промышленный узел / А.В. Рязанов, Е.В. Новиков // Сборник: Чтения академика В.Н. Болтинского семинар: сборник статей. 2020. С. 140-145.
2. Рязанов А.В. Некоторые экологические аспекты функционирования Тамбовского промышленного узла / А.В. Рязанов, А.В. Можаров, А.Н. Завершинский // Вестник «Биомедицина и социология» Выпуск. 4. № 3. 2019. С. 16-21.
3. Рязанов А.В. ОАО «Корпорация «Росхимзащита» г. Тамбов как источник загрязнения приземного слоя атмосферы / А.В. Рязанов, Е.С. Попова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2014. Т. 19. № 1. С. 287-290.
4. Завершинский А.Н. Анализ производственной деятельности АО «Тамбовмаш» как регионального объекта, влияющего на состояние атмосферного воздуха г. Тамбова / А.Н. Завершинский, А.В. Можаров, А.В. Рязанов и др. // Тенденции развития науки и образования. 2020. № 68-3. С. 41-44.
5. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Тамбовской области в 2020 году. – Тамбов: 2021. 191 с.

УДК 636. 034

ББК 45/46

ГЛАУКОНИТ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЖИВОТНОВОДСТВЕ
GLAUCONITE IS AN ENVIRONMENTALLY SAFE SORBENT FOR USE IN LIVESTOCK

Филиппова О.Б.^{1,2}
Filippova O.B.^{1,2}

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)

²ФГБОУ ВО Мичуринский ГАУ (Россия, г. Мичуринск)

¹FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture (Russia, Tambov)

²FSBEI HE Michurinsk State Agrarian University (Russia, Michurinsk)

Аннотация. Использование человеком в пищу продуктов животноводства предусматривает получение экологически чистой продукции, что может быть достигнуто нормированием содержания тяжелых металлов в кормах для сельскохозяйственных животных. В работе представлены результаты экспериментального кормления дойных коров в течение 19 дней глауконитом Бондарского месторождения в качестве кормовой добавки-сорбента. Определено содержание металлов в золе сухого вещества кормов и молока коров. Использованы методы: рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре «Спектроскан Макс-GV»; газожидкостная хроматография – на хроматографе «Кристаллюкс 4000м». При отсутствии техногенного загрязнения кормов металлами глауконит не оказывает существенного влияния на содержание в молоке меди, хрома, кобальта, марганца. Концентрации цинка, железа и стронция в молоке коров в результате скармливания им минерала снизились на 2...25%.

Abstract: The human use of animal products for food provides for the production of environmentally friendly products, which can be achieved by rationing the content of heavy metals in feed for farm animals. The paper presents the results of experimental feeding of dairy cows for 19 days of glauconite from the Bondarsky deposit as a feed additive-sorbent. The content of metals in the hall of dry matter of feed and milk of cows was determined. The following methods were used: X-ray fluorescence analysis on the spectrometer «Spectroscan Max-GV»; gas-liquid chromatography-on the «Crystallux 4000m» chromatograph. In the absence of technogenic contamination of feed with metals, glauconite does not significantly affect the content of copper, chromium, cobalt, and manganese in milk. The concentrations of zinc, iron and strontium in the milk of cows as a result of feeding them the mineral decreased by 2...25%.

Ключевые слова: глауконит, сорбент, молоко коров.

Keywords: glauconite, sorbent, cow's milk.

Использование человеком в пищу продуктов животноводства предусматривает получение экологически чистой продукции, что может быть достигнуто нормированием содержания различных поллютантов, в частности, тяжелых металлов в кормах для сельскохозяйственных животных. При антропогенном загрязнении тяжелыми металлами их содержание в кормовых растениях может стать выше значений МДУ (максимально-допустимый уровень), что увеличивает потенциальный риск их переноса по пищевой цепи к человеку. Современная технология кормления животных предполагает применение специальных кормовых добавок – сорбентов для внутреннего применения (энтеросорбентов). Энтеросорбенты вводятся в рационы с целью дезинтоксикации разнообразных токсинов (микотоксинов, металлов-поллютантов, антипитательных веществ кормов и других соединений), попадающих в организм животных с кормами и водой. С каждым годом показания для энтеросорбции расширяются, энтеральное использование сорбентов позволяет исключить или снизить интенсивность медикаментозной терапии, в том числе и антибиотикотерапии. При многих патологических процессах энтеросорбция стала основным методом лечения.

В качестве энтеросорбентов широко используются продукты переработки растительного сырья (лигнины, целлюлоза, активированный уголь, пектины), а также вещества

минеральной природы – алюмосиликаты, цеолиты, глаукониты и другие. В мировой практике накоплен большой опыт применения природных глин для решения ряда важнейших вопросов охраны окружающей среды [1]. Научные исследования в этом направлении активизировались в последнее время в связи с широким применением энтеросорбентов природного происхождения, обладающих различными сорбционными свойствами [2, 3]. В связи с этим становится актуальной всесторонняя оценка свойств новых сорбционных материалов, анализ данных о рельефе поверхности, возможности связывать и удалять конечные продукты метаболизма.

Глауконит (алюмосиликат осадочного происхождения) – широко распространенный глинистый природный минерал с уникальными сорбционными свойствами. Для минералов этой группы имеет место одновременно молекулярно-адсорбционные и обменные процессы. Кроме того, кристаллы глауконита строго округлой формы, не содержат пластинчатых и игольчатых структур и, следовательно, не могут нанести механических повреждений в слизистой оболочке желудочно-кишечного тракта при приеме продукта внутрь. Благодаря строго калиброванному размеру пор (около 4 ангстрем), глауконит способен проявлять сорбционные свойства только по отношению к ионам макро- и микроэлементов и органическим соединениям с небольшими размерами молекул (метан, сероводород, аммиак), не вступая в прямое взаимодействие со сложными органическими соединениями (витаминами, белками и др.).

Сорбционные способности глауконита Бондарского месторождения изучались в экспериментах, посвященных возможности умягчения питьевой и питательной воды котлов высокого давления [4, 5]. Согласно проведенным исследованиям концентрат глауконита может использоваться в качестве сорбента при очистке воды и доведения ее жесткости до уровня, соответствующего нормативным требованиям. Установлено, что обменная ёмкость глауконита зависит от pH раствора: в щелочной среде она значительно увеличивается, а в кислой – снижается. С ростом величины pH с 6,5 до 10 возрастает и коэффициент извлечения катионов металлов на 7-10% [6, 7]. Таким образом, ионообменные и сорбционные свойства глауконита позволяют ему при прохождении через пищеварительный тракт животных вступать в обмен с ионами химических веществ, которые скапливаются на его активной поверхности, и выводить их из организма.

Однако проблема использования природных глин в качестве энтеросорбентов заключается в избыточной адсорбционной емкости, в результате которой может снижаться биодоступность металлов-нутриентов (макро- и микроэлементов), получаемых с кормом и необходимых для жизнедеятельности организма животных. Процесс сорбции в условиях пищеварительного тракта животных проходит в меняющейся среде и включает широкий спектр потенциальных сорбатов. Например, в содержимом рубца крупного рогатого скота присутствует слабокисло-нейтральная среда (pH 6,1...6,9), что обусловлено поступлением органических и минеральных веществ с кормами и со слюной, а также процессами микробиальной ферментации. В сычуге реакция среды более кислая, так как сычужный сок содержит свободную HCl в концентрации 0,12...0,46% в зависимости от возраста животного. А в тонком отделе кишечника реакция среды опять меняется на слабощелочную (pH 8,2...8,7) благодаря выделению желчи, в состав которой входят фосфатиды, омыленные и свободные жиры, мочевины, пуриновые основания и другие соединения.

Таким образом, возникла необходимость дополнительно исследовать сорбционные свойства глауконита Бондарского месторождения, используемого в качестве энтеросорбента, поскольку его активность в процессе подготовки минерала существенно возрастает.

Цель исследований заключалась в экспериментальном обосновании использования природного минерала глауконита в качестве энтеросорбента в рационах дойных коров, способствующего получению от них экологически чистой продукции за счёт выведения из их организма металлов-токсикантов, в избыточном количестве потребляемых с кормами.

Материал и методы исследования. В работе использован концентрат глауконита (95 %) Бондарского месторождения Тамбовской области, модифицированный химическим способом (перевод в Na-форму). Подготовка глауконита осуществлялась в ёмкости объёмом 30 литров с установленной в ней мешалкой на электрическом приводе. Алгоритм процесса подготовки разработан профессором, доктором химических наук В.И. Вигдоровичем:

- 1) 1,5 кг 50%-го глауконита + 30 л 0,1М NaOH – перемешивание в течение 20-ти мин., промывка водой через фильтр.
- 2) Глауконит + 30 л 0,1М HCl – перемешивание в течение 20-ти мин.
- 3) Промывка водой через фильтр до уровня pH 5-6.
- 4) Глауконит + 30 л 3М NaCl – перемешивание в течение 60-ти мин., промывка водой через фильтр.
- 5) Сушка глауконита при температуре 65°C.

Для выполнения задач по практическому использованию модифицированного глауконита в качестве энтеросорбента для крупного рогатого скота проведен научно-хозяйственный опыт на дойных коровах. На базе племенного завода АО «Комсомолец» Мичуринского района Тамбовской области в соответствии с требованиями по подбору аналогов, соблюдения условий кормления и содержания были сформированы 3 группы лактирующих коров симментальской породы: 1 – контрольная; 2 – I опытная; 3 – II опытная. В таблице 1 представлены условия проведения эксперимента и особенности кормления животных в группах.

Таблица 1. Схема научно-хозяйственного опыта на дойных коровах по испытанию глауконита в качестве энтеросорбента

Группа	Период учета показателей, сутки	Период опытного скармливания, сутки	Особенности кормления
1 – Контрольная	35	-	Основной рацион (ОР)
2 – Опытная I	35	19	ОР + энтеросорбент по 50 г на голову в сутки
3 – Опытная II	35	19	ОР + энтеросорбент по 100 г на голову в сутки

Основной рацион включал сено кострецовое, сенаж злаково-бобовый, силос кукурузный, шрот подсолнечниковый и зерновая смесь. Рационы животных, участвующих в эксперименте, по содержанию питательных веществ и их соотношению соответствовали рекомендованным нормам кормления коров живой массой 600 кг и среднесуточным удоем 24 кг.

Методы определения металлов в золе сухого вещества (СВ) кормов и молока: рентгенофлуоресцентный анализ с использованием спектрометра «Спектроскан Макс-GV»; газожидкостная хроматография – на хроматографе «Кристаллюкс 4000м», обработка хроматограмм – с использованием программного обеспечения «Net Chrom 2.1».

Статистическая обработка результатов экспериментов проведена с помощью программного приложения Microsoft Excel с использованием критерия Стьюдента (t). Различия между изучаемыми показателями рассматривались как статистически значимые, начиная с уровня вероятности ошибки $p \leq 0,05$.

Результаты исследований. По результатам анализа во всех кормах рациона отмечен дефицит содержания Cu (< 5 мг/кг СВ), Mn и Zn (< 20 мг/кг СВ). В пределах нормы находилось содержание Fe (50-240 мг/кг СВ) и металлов-поллютантов – Ni (до 8,1мг/кг СВ) и Pb (2-14мг/кг СВ) [8]. Содержание Cr (норма: 0-0,5 мг/кг СВ) и Co (норма: 0-2 мг/кг СВ) в большинстве кормов было за пределами чувствительности метода определения

В таблицах 2-3 представлены результаты определения металлов в молоке коров до экспериментального кормления, в конце опыта и через 2 недели после его завершения.

Таблица 2. Содержание металлов Cr, Co, Ni и Cu в молоке (в золе)

Период опыта	Группа	Элементы, мкг/г			
		Cr	Co	Ni	Cu
(0) Перед опытом	1	21,8 ± 3,8	166,4 ± 8,3	51,7 ± 5,6	406,4 ± 21,2
	2	11,6 ± 2,4	175,6 ± 17,1	21,8 ± 1,1	406,3 ± 23,2
	3	35,9 ± 3,0	160,8 ± 13,4	34,8 ± 2,8	371,7 ± 18,6
(1) Через 19 дней кормления	1	28,9 ± 2,9	154,1 ± 4,3	28,7 ± 2,0	371,8 ± 8,4
	2	4,4 ± 1,6	155,1 ± 6,3	34,6 ± 2,5	295,1 ± 10,6
	3	25,8 ± 6,9	143,7 ± 9,8	18,9 ± 0,8	321,5 ± 15,3
(2) Через 2 недели после окончания	1	31,7 ± 7,6	151,7 ± 19,8	84,7 ± 12,6	388,7 ± 39,2
	2	28,9 ± 3,6	124,2 ± 4,8	56,8 ± 6,1	351,6 ± 15,4
	3	7,0 ± 2,8	108,3 ± 6,7	22,2 ± 0,5	275,5 ± 8,5

Анализ показал, что содержание в молоке таких ультрамикрорезлементов, как хром, кобальт и никель имело большую вариабельность значений, которая могла быть обусловлена колебаниями концентрации этих элементов в кормах. Содержание меди в молоке коров опытных групп (2 и 3) в период скармливания сорбента было меньше относительно показателя контрольной группы на 20,6 и 5,4%. При этом различия в содержании этого элемента между группами в периоды без использования энтеросорбента достигали 8,6 и 29%, что указывало на случайный характер его выделения с молоком.

Таблица 3. Содержание металлов Zn, Sr, Mn и Fe в молоке (в золе)

Период опыта	Группа	Элементы, мкг/г			
		Zn	Sr	MnO	Fe ₂ O ₃
(0) Перед опытом	1	1701,1 ± 90,9	894,1 ± 18,3	132,1 ± 7,6	4,23 ± 0,20
	2	1786,7 ± 163,5	937,5 ± 17,8	179,8 ± 19,4	4,52 ± 0,33
	3	1714,8 ± 138,5	915,5 ± 13,5	180,9 ± 8,3	4,08 ± 1,62
(1) Через 19 дней кормления	1	1665,3 ± 188,3	939,4 ± 4,1	161,9 ± 3,9	4,03 ± 0,05
	2	1252,7 ± 60,3	836,1 ± 94,3	129,7 ± 4,3	3,33 ± 0,09
	3	1575,0 ± 85,9	890,4 ± 14,3	146,3 ± 12,0	3,45 ± 0,16
(2) Через 2 недели после окончания	1	1583,6 ± 191,6	831,6 ± 84,4	202,3 ± 24,3	3,86 ± 0,36
	2	1313,9 ± 32,1	876,7 ± 22,5	136,6 ± 7,5	3,38 ± 0,09
	3	1164,8 ± 68,4	812,0 ± 15,1	127,2 ± 5,7	3,08 ± 0,32

Уровень содержания цинка, стронция, марганца и железа в молоке коров 2-й опытной группы через 19 дней скармливания энтеросорбента был ниже соответственно на 25, 11, 20 и 17% относительно показателей контрольной группы в тот же период, у коров 3-й группы – на 5,4, 5,2, 9,6 и 2,2% соответственно. Однако разница в содержании этих металлов между группами в начальный период также составляла 4,8 (цинк), 4,6 (стронций), 27 (марганец) и 10% (железо). Следует отметить, что содержание свинца в молоке коров находилось ниже предела чувствительности метода определения во все исследуемые периоды, что было обусловлено его низкой концентрацией в кормах.

Таким образом, в условиях отсутствия техногенного загрязнения кормов металлами, как в нашем опыте, скармливание коровам энтеросорбента не оказывает существенного влияния на содержание в молоке таких металлов-нутриентов, как медь, хром, кобальт, марганец. Концентрации цинка и железа, а также стронция в молоке в результате использования сорбента в рационах в течение 19 дней снизились на 2...25%.

Список использованной литературы

1. Almeida Neto M.L., Veira M.G.A, da Silva M.G.C. Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluente and calcined clay as adsorbent // Journal Water Process Engineering. 2014. Vol. 3. № 1. P. 90-97.
2. Рябина Е.И., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И. Изучение адсорбционной активности энтеросорбентов различной природы по отношению к катионам свинца // Вестник Воронежского ГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2016. № 1. С. 21-24.

3. Наноструктурный сапропель: изготовление, изучение физико-химических свойств и определение безопасных доз применения / В.О. Ежков, Р.Н. Файзрахманов, Е.В. Семакина, Д.В. Ежкова, А.М. Ежкова // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 20. С. 172-176.
4. Использование глауконита Бондарского месторождения в качестве безрегенерационного сорбента при умягчении питьевых и котельных вод / В.И. Вигдорович, О.Б. Филиппова, Н.В. Шель, Л.Е. Цыганкова, И.В. Морщанина, А.И. Фролов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2015. Т. 20. Вып. 6. С. 1816-1829.
5. Глауконит, как экологически безопасный сорбент для умягчения питьевой и питательной котельной воды / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, О.Б. Филиппова, Н.В. Шель, М.Н. Есина, А.И. Фролов // Химическая технология. 2016. Т. 17. № 3. С. 129-137.
6. Effect of Indifferent Electrolyte Concentration, Sorbent Thermal Treatment, pH, and the Nature of Ligands on the Sorption of Cu(II) Cations by Glaucosite from Nitrate Solution / V.I. Vigdorovich, A.V. Boldyrev, L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, M.N. Esina, N.V. Shel' // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. Vol. 51. № 5. P. 798-803.
7. Sorption of Metal Cations on Natural Sorbents: Current State, Problems and Prospects / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel', M.N. Esina, M.S. Osmutkov, Ya.A. Pustynnikov // Polymer Science. Series D. 2017. Vol. 10. № 4. P. 341-346.
8. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.

References

1. Almeida Neto M.L., Veira M.G.A, da Silva M.G.C. Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluente and calcined clay as adsorbent // Journal Water Process Engineering. 2014. Vol. 3. № 1. P. 90-97.
2. Ryabinina E. I., Zotova E. E., Ponomareva N. I. Study of the adsorption activity of enterosorbents of various nature with respect to lead cations // Bulletin of the Voronezh State University. Series: Chemistry, Biology, Pharmacy. 2016. No. 1. pp. 21-24.
3. Nanostructured sapropel: manufacturing, study of physico-chemical properties and determination of safe doses of application / V.O. Yezhkov, R.N. Fayzrakhmanov, E.V. Semakina, D.V. Yezhkova, A.M. Yezhkova // Bulletin of the Kazan Technological University. 2016. Vol. 19. No. 20. pp. 172-176.
4. The use of glauconite from the Bondarskoye deposit as a non-regenerative sorbent for softening drinking and boiler water / V.I. Vigdorovich, O.B. Filippova, N.V. Shel', L.E. Tsygankova, I.V. Wrinkle, A.I. Frolov // Bulletin of the Tambov University. Series: Natural and Technical Sciences. 2015. Vol. 20. Issue. 6. pp. 1816-1829.
5. Glaucosite as an environmentally safe sorbent for softening drinking and feed boiler water / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, O.B. Filippova, N.V. Shel', M.N. Esina, A.I. Frolov // Chemical Technology. 2016. Vol. 17. No. 3. pp. 129-137.
6. Effect of Indifferent Electrolyte Concentration, Sorbent Thermal Treatment, pH, and the Nature of Ligands on the Sorption of Cu(II) Cations by Glaucosite from Nitrate Solution / V.I. Vigdorovich, A.V. Boldyrev, L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, M.N. Esina, N.V. Shel' // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. Vol. 51. № 5. P. 798-803.
7. Sorption of Metal Cations on Natural Sorbents: Current State, Problems and Prospects / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel', M.N. Esina, M.S. Osmutkov, Ya.A. Pustynnikov // Polymer Science. Series D. 2017. Vol. 10. № 4. P. 341-346.
8. Ilyin V.B. Heavy metals in the soil-plant system. Novosibirsk: Nauka, 1991. 151 p.

УДК 631.42+504.53

ББК 20.18

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ИОНАМИ
ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
(КАЛИНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ)
ECOLOGICAL ASSESSMENT OF CHEMICAL POLLUTION SOILS WITH IRON IONS
UNDER CONDITIONS OF CONSTRUCTION MATERIALS CORROSION
(KALININGRAD REGION)**

Зеленцова В.А.¹, Дизендорф П.О.²
Zelentsova V.A.¹, Dizendorf P.O.²

¹ ГАУ КО ДПО «Институт развития образования» (Россия, г. Калининград)

² ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта» (Россия, г. Калининград)

¹ Kaliningrad Regional Institute of the educational development (Russia, Kaliningrad)

² Immanuel Kant Baltic Federal University (Russia, Kaliningrad)

e-mail: bepoinka@bk.ru, filipp10dizendorf@gmail.com

Аннотация: В данной статье представлена исследовательская работа, изучающая количественное содержание ионов железа в почвах Калининградской области, находящихся в условиях коррозии конструкционных материалов.

Abstract: This article presents a research work on the quantitative determination of the chemical contamination of soils in the Kaliningrad region with iron ions, in areas under conditions of corrosion of structural materials.

Ключевые слова: почва, железо, коррозия, загрязнение окружающей среды, антропогенная нагрузка, Калининградская область.

Keywords: soil, iron, corrosion, environmental pollution, anthropogenic load, Kaliningrad region.

В условиях непрерывно возрастающей техногенной нагрузки на природные объекты, в связи со стремительной урбанизацией и индустриализацией вопрос о поддержании экологической безопасности природных объектов становится как никогда актуальным. В данном исследовании была исследована одна из наиболее сложных экосистем в природе – почва.

Почва – многокомпонентная агрессивная коррозионная среда, которая хорошо поддерживает развитие различных микроорганизмов, способствует развитию коррозионных процессов, протеканию активных электрохимических реакции. Металл, сплав или любой другой конструкционный материал, который погружен во влажный грунт подвергается коррозии с дальнейшим разрушением металла. Прежде всего это связано с тем, что почва содержит воду, большое количество углекислого газа и различные вещества, растворимые в воде. Кислород в почвах, наоборот, присутствует в недостатке.

Неоднородность почвы по структуре, плотности, составу, влажности, кислотности приводит к тому, что коррозия начинает прогрессировать неравномерно. Отмечено, что почвенная коррозия со временем становится сильнее. Так же на агрессивность почвенного покрова влияют и следующие факторы: применение удобрений, повышение концентрации вредных газов в атмосфере вблизи индустриальных центров, понижение уровня почвенных вод в результате строительства ирригационных сооружений и др. Получается, что принадлежность почвы к областям (зонам) различной функциональности также влияет на коррозионную активность почвы. [1]

Железо является важнейшим почвообразующим элементом. По распространенности в литосфере среди металлов этот химический элемент занимает II место после алюминия и IV место среди всех элементов земной коры, его кларк в почвах составляет 38000 мг/кг [2].

Железо – жизненно необходимый биогенный химический элемент, но при больших концентрациях в природных объектах этот биологически важный микроэлемент необходимый для нормального функционирования и жизнедеятельности живых организмов, но его повышенное поступление в окружающую среду может оказывать негативное воздействие на все составляющие биосферы. [3].

Целью исследования являлось изучение химического загрязнения почв ионами железа в условиях коррозии конструкционных материалов, влияния количественного содержания ионов железа в почвах на интенсификацию процессов почвенной коррозии в условиях антропогенной нагрузки.

Объекты исследования. Исследования проводили на образцах почв. Отбор почв производили в осенний период года. Пробы почв отбирали исходя из различной функциональности зон природных систем Калининградской области, и наличия взаимодействия почвенного покрова с корродирующим металлом в связи с антропогенной и техногенной нагрузкой: проба почвы с сельскохозяйственного поля, была выбрана как контрольный (фоновый) образец (ПА1), почва с детской площадки (проба взята у ржавеющей качели – ПА2), ПА3 – почва, проба которой была взята около забора с явными признаками коррозионных процессов и ПА4 провели забор пробы около моста, который в данный момент не подлежит эксплуатации в связи с аварийностью сооружения («довоенная постройка»). Последняя проба помогла проследить, как влияют масштабные металлоконструкции на коррозию почвы. Минимальное количество точек забора проб для анализа – 5. Масса пробы для анализа грунтов - 30 г.

Методы исследования.

Измерение массовой концентрации общего железа в почвах определяли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [4]. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 425$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа.

Определение содержания ионов железа в почвах г. Калининграда и области, на спектрометре Genesys 50 (Thermo Fisher Scientific) производили на базе передвижной гидрохимической лаборатории филиала ФГБУ «Балттехмордирекция» г. Калининграда и ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта».

Измерение pH производили потенциометрическим методом. После создания экспериментальной системы произвели первые замеры pH. Эксперимент длился в течении четырех месяцев.

Результаты исследования и их обсуждение.

На рис. 1 продемонстрировано изменение водородного показателя образцов почв в присутствии в них разного количества корродирующего металла. Первое измерение водородного показателя, производили на первые сутки экспериментальной экспозиции.

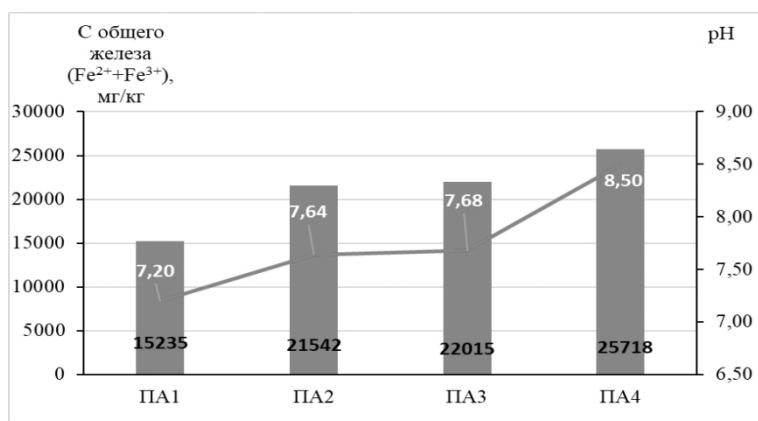


Рис. 1 Зависимость pH от содержания общего железа (природная система в условиях антропогенной нагрузки)

Рисунок 1 демонстрирует, что рН почвы смещается в сторону слабощелочных значений водородного показателя в зависимости от увеличения концентрации общего железа в почве. Самое яркое изменение наблюдается при исследовании образца ПА4.

По градуировочному графику (рисунок 2) находили содержание общего железа.

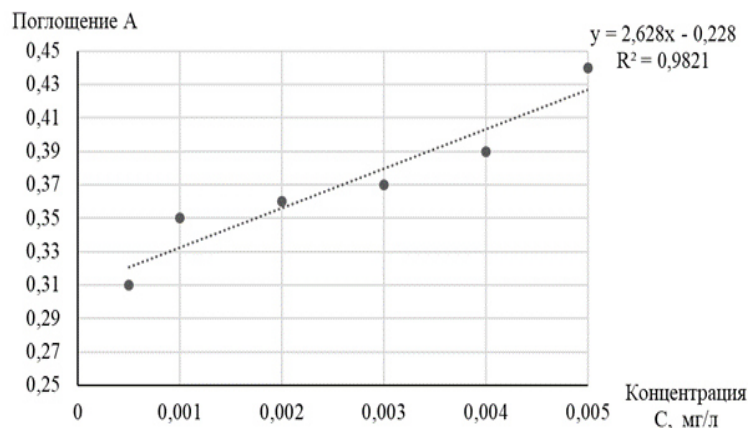


Рис. 2. Градуировочный график зависимости поглощения, А от концентрации С

Таблица 1 характеризует количественное содержание общего железа в исследуемых пробах почв.

Таблица 1. Количественное содержание общего железа в исследуемых пробах почв

Образец почвы	Содержание ионов железа в почве, мг/кг	Кларк, мг/кг [2].
ПА1	15235± 238,40	38000,0
ПА2	21542± 486,50	
ПА3	22015± 564,10	
ПА4	25718± 608,60	

При проведении анализа исследуемых образцов почвы на наличие ионов железа было выявлено, что во всех пробах содержится определенное количество металла, не превышающее кларк железа в почве (38000 мг/кг). В почвах ПА4 (25718 мг/кг) концентрация ионов железа выше в 1,6 раза по сравнению с ПА3(22015 мг/кг), в ПА3(22015 мг/кг), содержание железа почти не отличается от значений ПА2(21542мг/кг), в то же время содержание металла в почвах ПА2 (21542мг/кг) выше, чем в почвах ПА1 (15235 мг/кг). Повышенное содержание ионов железа в почве образца ПА4 вполне объяснимо тем, что анализируемая почва долгое время находилась в непосредственном контакте с корродирующим металлом большой площади поверхности («заброшенный» мост).

Заключение.

1. Результаты мониторинга свидетельствуют о том, что в исследуемых образцах почв различных функциональных зон Калининградской области превышения нормативов, установленных для почв в части содержания железа, отсутствуют, но содержание ионов железа в почве, где площадь поверхности взаимодействия корродирующего металла и

почвенного покрова велика и стремиться к значению ПДК. Так, например, наибольшая концентрация ионов железа диагностирована в образцах проб ПА4 (25718 мг/кг) и П5 (22017 мг/кг), что является значениями сравнительно близкими к значениям кларка по ионам железа в почве (38000 мг/кг) и соответствует высокому уровню насыщения почв ионами железа;

2. Фоновые (контрольные) образцы почв в целом характеризуются нейтральной и слабощелочной реакцией среды. Установлено, что показатель кислотности почвы экспериментальных систем вследствие присутствия в системе корродирующего металла смещается в течение проведения эксперимента в сторону слабощелочных значений. Отмечено, что при значительно высоких значениях рН почвы (рН = 11 - 14 единицы) наблюдается интенсификация коррозионных процессов [21, 22]. Отмечены максимальные значения рН – 8,5 единиц в случае исследуемых образцов природной системы в условиях антропогенной нагрузки, что является существенным сдвигом в сравнении с исходными (фоновыми) значениями –7,2 единицы.

Также, обозначим, что почвенный покров, кислотность которого лежит в диапазоне 4 – 10 единиц (что в данном случае соответствует рН исследуемых систем) является благоприятной средой для развития МО, перерабатывающих железо. Эти МО в процессе своей жизнедеятельности поглощают ионы железа, а выделяют нерастворимые соединения железа. Скопление железобактерий (например, СРБ) оказывает большое влияние на скорость почвенной коррозии, в частности способствует ее интенсификации.

3. Непосредственный контакт корродирующего металла с почвами, в сочетании с высокой антропогенной и техногенной нагрузками, интенсифицирует существенные экологические риски в части химического насыщения / перенасыщения почв ионами железа. В случаях, где аккумуляция ионов железа в почвах происходит с большой скоростью, восстановительная функция почв практически нивелирована в связи с наличием постоянного непосредственного взаимодействия систем «почва» – «корродирующий металл».

Список литературы

1. Васильев, В.В. Коррозия металлов: методические указания для студентов всех специальностей / В.В. Васильев, А.В. Кольчугин. – Иваново: Издательство ГОУ ВПО «ИГТА», 2010. 28 с.
2. Алексеенко В.В. Экологическая геохимия: [Для вузов по естеств.-науч. спец.] / В.А. Алексеенко. – Москва: Логос, 2000. 626 с.
3. Мотузова Г.В. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия / Г. В. Мотузова, Е. А. Карпова. – Москва: Издательство МГУ, 2013. 304 с.
4. ГОСТ 27395-87 Почвы. Метод определения подвижных соединений двух- и трехвалентного железа по Веригиной-Аринушкиной. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.09.87 № 3524-URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200023530/titles> (дата обращения 16.04.2021).
5. Соколова, Т.А. Почвенная кислотность: Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе/ Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С. Изд. 2-е, испр. и доп. – Тула: Гриф и К, 2012. 124 с.
6. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учебное пособие. 2-е издание, стереотипное / Н.П. Жук. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2014. 472 с.

СЕКЦИЯ «МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

УДК 66.081.6
ББК 35.113

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC INVESTIGATION OF
SEMIPERMEABLE MEMBRANES DURING A SEPARATION OF INDUSTRIAL
SOLUTIONS FROM ELECTROCHEMICAL PRODUCTION**

Лазарев С.И., Шестаков К.В., Хохлов П.А., Стрельников А.Е.
Lazarev S.I., Shestakov K.V., Khokhlov P.A., Strelnikov A.E.

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)
Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

Аннотация: Целью данной работы было исследование вольт-амперных характеристик ацетатцеллюлозных мембран МГА-95 и МГА-100 при электробаромембранном разделении растворов, содержащих ионы никеля, железа и меди. Анализ вольт-амперных характеристик выявил три выраженных участка изменения значений силы тока, характеризующих сопротивление мембраны, меньшую концентрацию ионов металла на межфазной границе по сравнению с ядром потока и область сверхпредельного тока. Вольт-амперные характеристики, полученные для мембран МГА-95 и МГА-100 при исследовании всех растворов кардинально не отличались по своей форме. Сила тока при разделении всех однокомпонентных растворов мембраной МГА-100 была ниже, чем при разделении мембраной МГА-95. Полученные данные по силе тока при разделении многокомпонентных растворов «Ni+Fe+Cu» были наоборот выше для мембраны МГА-100.

Abstract: The aim of this work was to study the current-voltage characteristics of MGA-95 and MGA-100 cellulose acetate membranes during electrobaromembrane separation of solutions containing nickel, iron and copper ions. The current-voltage characteristic analysis revealed three pronounced areas of change in the values of the current strength characterizing the resistance of the membrane, a lower concentration of metal ions at the interphase boundary compared to the flow core, and the region of the excess current. The current-voltage characteristics obtained for MGA-95 and MGA-100 membranes during the study of all solutions did not differ radically in their shape. The current when separating all single-component solutions with MGA-100 membrane was lower than when separating with MGA-95 membrane. The obtained data on current during the separation of multicomponent solutions of "Ni+Fe+Cu" were on the contrary higher for the MGA-100 membrane.

Ключевые слова: мембрана, раствор, вольт-амперные характеристики, разделение, ионы тяжелых металлов.
Keywords: membrane, solution, current-voltage characteristics, separation, heavy metal ions.

Внедрение ресурсосберегающих и безотходных технологий во всех сферах производственной деятельности входит в основные направления государственной политики Российской Федерации в области экологии. К таким технологиям, несомненно, относится и мембранное разделение растворов. Для того, чтобы мембранные процессы разделения технологических растворов были максимально эффективны, необходимо постоянно проводить исследования по поиску оптимальных параметров процесса разделения, по изучению влияния компонентного состава раствора на структурные и кинетические характеристики мембран. Целью данной работы было исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) ацетатцеллюлозных мембран МГА-95 и МГА-100 при электробаромембранном разделении растворов, содержащих ионы никеля, железа и меди.

Экспериментальные исследования проводились на электробаромембранной установке, подробно представленной в работах [1, 2], при следующих рабочих параметрах – давление $P = 2$ МПа, напряжение $U = 0-30$ В. Для исследования ВАХ было выбрано несколько модельных растворов, схожих по компонентному составу с реальными сточными водами и промышленными растворами электрохимических производств. Растворы «Ni», «Fe» и «Cu» — водные растворы $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ соответственно. Раствор «Ni+Fe+Cu» — многокомпонентный водный раствор, содержащий $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Концентрация каждого вещества во всех растворах составила 5 мг/дм³.

Проанализировав данные, полученные для мембраны МГА-95 (рис. 1), можно отметить, что на кривых ВАХ для всех растворов прослеживаются три явно выраженных участка изменения значений. Первый – линейный омический участок, который характеризует сопротивление мембраны. Для растворов «Ni», «Fe» и «Ni+Fe+Cu» этот участок расположен в области значений напряжения 5-7 В. Для раствора «Cu» он сместился в сторону больших значений – 8-8,5 В. Затем при увеличении значения напряжения на 1-2 В для всех растворов зафиксирован короткий участок (плато) предельного тока, который показывает, что концентрация ионов металла на межфазной границе гораздо меньше, чем в ядре потока. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к образованию третьего участка – области сверхпредельного тока. В случае электромембранных систем он связан с развитием такого эффекта как концентрационная поляризация, когда происходит генерация ионов H^+ и OH^- , вносящих вклад в перенос тока. Именно в результате поляризационных явлений, протекающих на поверхности и в порах мембраны и сопровождающихся диссоциацией воды, форма вольт-амперных кривых отклоняются от линейной. Деградации активного слоя мембраны в рассматриваемом диапазоне напряжений не наблюдалось.

Сравнив все кривые ВАХ при разделении однокомпонентных растворов, было выявлено, что для растворов «Ni» и «Cu» силы тока на близки по значению и ниже, чем при разделении раствора «Fe» практически на всем третьем участке. Наибольшие же значения силы тока характерны для многокомпонентного раствора «Ni+Fe+Cu». При максимальном напряжении сила тока здесь достигла значения в 0,234 А.

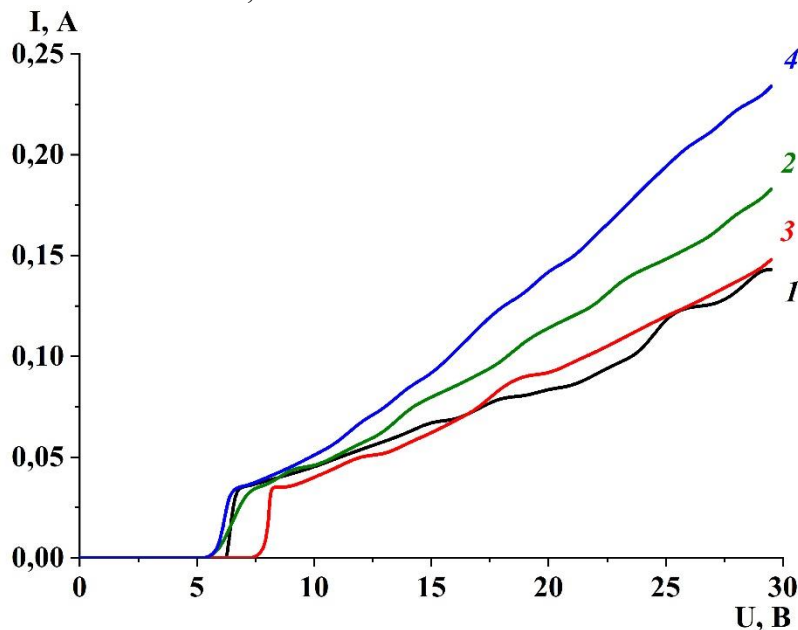


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики мембраны МГА-95, снятые при разделении растворов: 1 – «Ni», 2 – «Fe», 3 – «Cu», 4 – «Ni+Fe+Cu»

Кривые ВАХ для мембраны МГА-100 (рис. 2) при исследовании всех растворов кардинально не отличались от предыдущей мембраны по своей форме. Так же были выявлены три характерных участка изменения значений силы тока. При этом сила тока при разделении всех однокомпонентных растворов была ниже, чем у мембраны МГА-95. Исключением стали данные, полученные для многокомпонентного раствора «Ni+Fe+Cu». В данном случае значения силы тока были чуть выше по сравнению с предыдущей мембраной. Также стоит отметить, что наблюдалось меньшее различие между кривыми ВАХ для однокомпонентных растворов «Ni», «Fe» и «Cu».

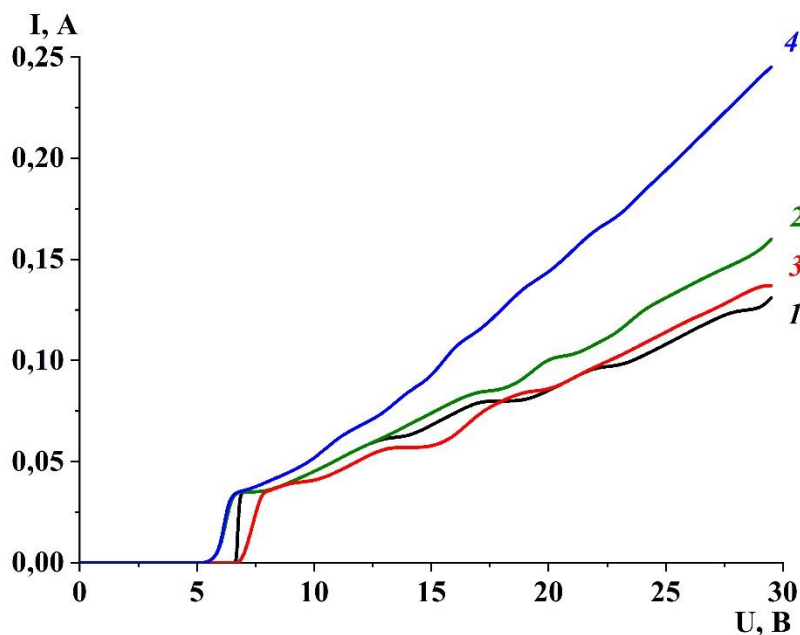


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики мембраны МГА-100, снятые при разделении растворов: 1 – «Ni», 2 – «Fe», 3 – «Cu», 4 – «Ni+Fe+Cu»

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Получены ВАХ для мембран МГА-95 и МГА-100 при разделении однокомпонентных и многокомпонентных модельных растворов, содержащих ионы никеля, железа, меди и схожих по компонентному составу с реальными промышленными растворами.
- Анализ ВАХ выявил три выраженных участка изменения значений силы тока, характеризующих сопротивление мембраны, меньшую концентрацию ионов металла на межфазной границе по сравнению с ядром потока и область сверхпредельного тока.
- Кривые ВАХ для мембран МГА-95 и МГА-100 при исследовании всех растворов кардинально не отличались по своей форме. Сила тока при разделении всех однокомпонентных растворов мембраной МГА-100 была ниже, чем при разделении мембраной МГА-95. Полученные данные по силе тока при разделении многокомпонентных растворов «Ni+Fe+Cu» были наоборот выше для мембраны МГА-100.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-38-90024.

Список использованной литературы

1. Лазарев С.И., Казаков В.Г., Ковалев С.В. Особенности процесса электробаромембранной очистки промывных вод электрохимического синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида // Вопросы современной науки и практики. университет им. В.И. Вернадского. 2015. № 1 (55). С. 245-253.
2. Лазарев С.И., Абоносимов Д.О., Хорохорина И.В., Арзамасцев А.А., Кузнецов М.А. Исследования вольт-амперных характеристик полупроницаемых мембран МГА-95П, ОПМ-К и ОПМН-П // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2017. Т. 22. № 2. С. 454-458.

References

1. Lazarev S.I., Kazakov V.G., Kovalev S.V. Electric baromembrane treatment of wash water after electrochemical synthesis of di-(2-benzothiazole)disulfide. Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University. 2015; 1 (55): 245-253.
2. Lazarev S.I., Abonosimov D.O., Khorokhorina I.V., Arzamastsev A.A., Kuznetsov M.A.. The study of E-I characteristics of semipermeable membrane MGA-95P, OPM-K and OPMN-P // Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences. 2017; 2: 454-458.

УДК 66.081.6
ББК 35.113

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ БАРОМЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ**
**THE FRICTION COEFFICIENT INVESTIGATION DURING ELECTROCHEMICAL
BAROMEMBRANE SEPARATION OF MODEL SOLUTIONS**

Шестаков К.В.
Shestakov K.V.

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)
Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

Аннотация: Математическому описанию массопереноса веществ через мембрану в последние десятилетия посвящено большое количество научных работ. Выбор математической модели осуществляется в зависимости от конкретного применяемого процесса разделения. Данная работа посвящена проверочному исследованию соответствия прогнозируемых значений плотности потока растворенного вещества, полученных с помощью предварительно рассчитанных фрикционных коэффициентов, реальным экспериментальным данным при электрохимическом баромембранном разделении модельных растворов. Проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных теоретически значений плотности потока катионов Ni(II) через мембраны ацетатцеллюлозные мембраны МГА-95 и МГА-100. Установлено, что использование фрикционной модели массопереноса достаточно эффективно при прогнозировании кинетических характеристик электрохимического мембранного разделения растворов с применением полупроницаемых мембран. Погрешность расчетов в большинстве случаев находится в пределах одного процента.

Abstract: A large number of scientific papers have been devoted to the mathematical description of a mass transfer of substances through a membrane in recent decades. The choice of a mathematical model is carried out depending on the specific separation process used. This work is devoted to the verification study of the predicted value accordance of the solute flow density obtained using pre-calculated friction coefficients to real experimental data for electrochemical baromembrane separation of model solutions. The experimental and theoretically calculated values of the Ni (II) cations flux density through the cellulose acetate membranes MGA-95 and MGA-100 are compared. It is established that the use of the friction model of mass transfer is quite effective in predicting the kinetic characteristics of electrochemical membrane separation of solutions using semipermeable membranes. The calculation error in most cases is within one percent.

Ключевые слова: мембрана, фрикционные коэффициенты, разделение, раствор, массоперенос.
Keywords: membrane, friction coefficients, separation, solution, mass transfer.

Математическому описанию массопереноса веществ через мембрану в последние десятилетия посвящено большое количество научных работ. Среди математических моделей можно выделить капиллярно-пористую, фрикционную, электродиффузионную, модель неравновесной термодинамики и другие [1, 2].

При исследовании электрохимических мембранных процессов разделения одной из наиболее целесообразных моделей является электродиффузионная, основанная на расширенном уравнении Нернста-Планка с известными коэффициентами диффузии. При этом следует отметить, что существующие серьезные недостатки в современной теории математического моделирования процессов переноса в электромембранных системах обусловлены сложностью процессов электроконвекции, математическими и вычислительными трудностями, которые не позволяют вычислять многие важные характеристики процессов переноса. Поэтому выбор математической модели для описания массопереноса осуществляется уже в зависимости от конкретного применяемого процесса разделения.

Данная работа посвящена проверочному исследованию соответствия прогнозируемых значений плотности потока растворенного вещества, полученных с помощью

предварительно рассчитанных фрикционных коэффициентов, реальным экспериментальным данным при электрохимическом баромембранном разделении модельных растворов. К преимуществам фрикционной модели следует отнести более слабую зависимость фрикционных кинетических коэффициентов от концентрации электролита, их четкий физический смысл и независимость от выбранной системы отсчета.

Математическая модель на основе фрикционной теории массопереноса и электрохимическая баромембранная установка, на которой проводились все предварительные экспериментальные исследования, необходимые для расчета дискретных значений коэффициента трения, подробно описаны в работе [3]. Для расчета коэффициента трения между катионами и поверхностью мембраны f_{+m} , который в дальнейшем был применен для прогнозирования значений плотности потока растворенного вещества, использовалась следующая формула:

$$f_{+m} = \frac{2\bar{c}_+F_+ + 3\bar{c}_-F_- + \bar{c}_\omega F_\omega}{2J_+}$$

где \bar{c}_+ , \bar{c}_- , и \bar{c}_ω – концентрация катионов, анионов и частиц растворителя в единице объема системы соответственно, моль/м³; F_+ , F_- , F_ω и – движущая сила к 1 молю катионов, анионов и частиц растворителя соответственно, Н/моль; J_+ – экспериментальное значение плотности потока катионами, моль/м²·с.

Дискретные значения фрикционного коэффициента были аппроксимированы, и полученные зависимости использовались для прогнозирования значений плотности потока растворенного вещества путем обратного определения с помощью установленных значений фрикционного коэффициента f_{+m} , при требуемой разности электрического потенциала.

Теоретически рассчитанные значения плотности потока катионов Ni (II) через ацетатцеллюлозную мембрану МГА-95 (рис. 1) хорошо коррелируют с экспериментальными данными, полученными на плоскокамерной лабораторной установке. Погрешность расчета составляет чуть больше одного процента, что можно считать хорошим результатом.

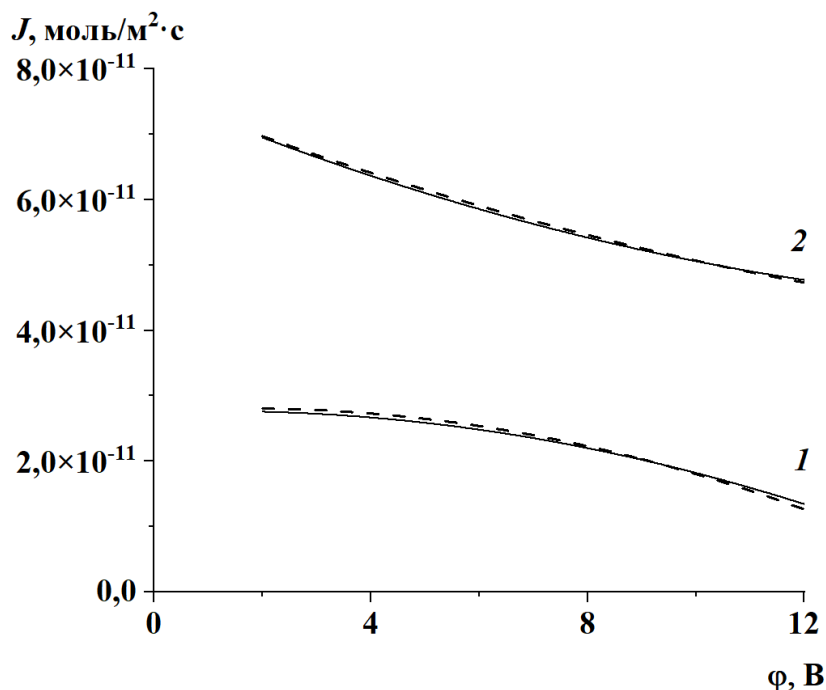


Рис. 1. Экспериментальные (сплошная) и теоретически рассчитанные (пунктир) значения плотности потока катионов Ni (II) через ацетатцеллюлозную мембрану МГА-95:
1 – прианодная, 2 – прикатодная

Рассчитанные теоретически данные по плотности потока катионов через прианодную мембрану соотносятся с экспериментальными данными достаточно хорошо. Погрешность менее 1%. А для прикатодной мембраны МГА-100 рассчитанные значения плотности потока катионов Ni (II) (рис. 2) коррелируют с экспериментальными данными хуже, но следует отметить, что погрешность в наиболее отклонившейся точке не превышает 10%.

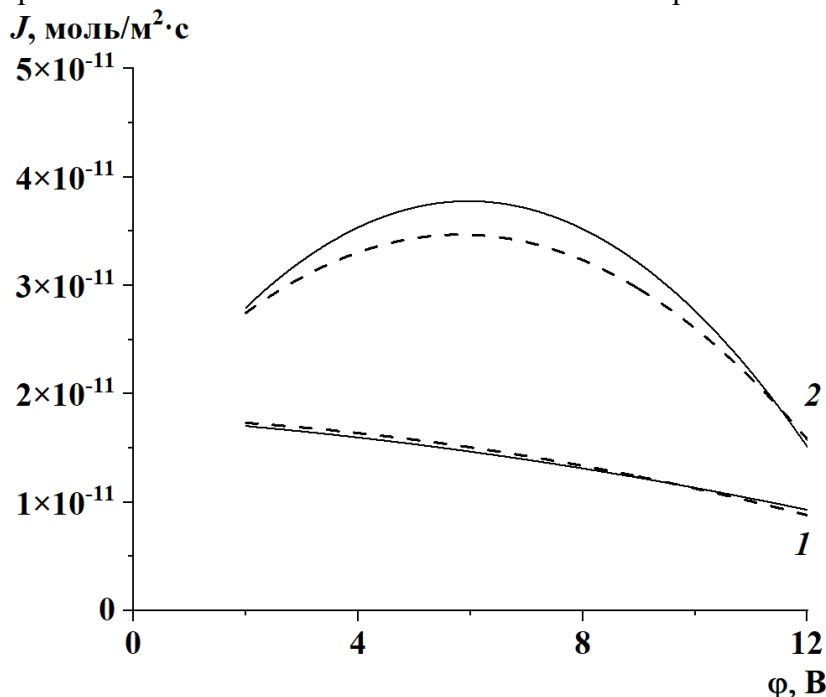


Рис. 2. Экспериментальные (сплошная) и теоретически рассчитанные (пунктир) значения плотности потока катионов Ni (II) через ацетатцеллюлозную мембрану МГА-100:
1 – прианодная, 2 – прикатодная

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что использование фрикционной модели массопереноса достаточно эффективно при прогнозировании кинетических характеристик электрохимического мембранного разделения растворов с применением полупроницаемых мембран. Погрешность расчетов в большинстве случаев находится в пределах одного процента.

Список использованной литературы

1. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Pourcelly G., Larchet C. Глава 7. Моделирование явлений переноса в системах с ионообменными мембранами, Мембраны и мембранные технологии / под ред. Ярославцева А.Б. М.: Научный мир, 2013. 612 с.
2. Узденова А.М. Моделирование электроконвекции в мембранных системах: анализ граничных условий у поверхности // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 12 (5). С. 1010-1017.
3. Шестков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Полянский К.К. Прогнозирование процесса электрохимического баромембранного разделения промышленных растворов на основе фрикционной теории // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. №5. С. 1-10.

References

1. Yaroslavtsev, AB. Membranes and membranes technologies. Nauchnyi mir. 2013: 612 (in Russian).
2. Uzdenova AM. Simulation of electroconvection in membrane systems: analysis of boundary conditions at the surface. *Fundamental research*. 2016; 12 (5): 1010-1017.
3. Shestakov KV, Lazarev SI, Khokhlov PA, Polyanskiy KK. The prediction of the electrochemical baromembrane separation process of industrial solutions based on the friction theory // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021; 6: 754-763.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ СЛАБОИОНИЗИРОВАННЫХ МЕМБРАН

И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, М. И. Михайлин

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)

Аннотация: В работе выполнены экспериментальные исследования электрокинетических и электрохимических характеристик гиперфильтрационных мембран типа МГА (производство ОАО «Владипор», г. Владимир). При анализе вольт-амперных характеристик (ВАХ) системы «аппарат-мембрана-раствор» отмечено, что с увеличением концентрации органических веществ в растворе, напряжение в системе возрастает. Выявлено, что в модельных растворах с концентрацией анилина меньше 1 кг/м^3 концентрационные зависимости удельной электропроводности имеют линейный возрастающий характер. Впервые проведены исследования по определению электросорбционной емкости гиперфильтрационных мембран МГА-95 и МГА-100 для технологических растворов, содержащих органические примеси (анилин). Установлено, что с увеличением плотности тока интенсифицируется процесс сорбции мембраной. Отмечено, что с ростом рабочего давления увеличивается коэффициент задержания по анилину для мембран МГА-95 и МГА-100, имеющих ацетатцеллюлозный активный слой.

Ключевые слова: ВАХ, электропроводность мембраны, электросорбция, электрогиперфильтрация.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения водных ресурсов, поскольку в таких сточных водах содержатся примеси органических и неорганических кислот, щелочей и других высокотоксичных соединений [1-3]. Одним из наиболее перспективных методов для улавливания остаточных концентраций в очищаемых сточных водах химической промышленности является электромембранный метод разделения жидких сред полупроницаемыми полимерными мембранами. Изучение электрохимических характеристик мембран представляет большой практический интерес в связи с постоянно растущими требованиями к термической и химической стабильности мембранных материалов. Современные мембраны могут использоваться при повышенных температурах и давлениях, а также в агрессивной среде, но прилагаемая к ним нагрузка во время эксплуатации зачастую меняет их электрохимические, структурные и морфологические параметры.

Одними из общих и важных характеристик, описывающих процесс тепломассопереноса в электромембранных системах, являются вольт-амперные характеристики, электропроводность и электросорбционная способность мембран [4-6].

Поэтому целью данной работы является исследование электрохимических характеристик гиперфильтрационных слабоионизированных мембран в процессе электробаромембранной очистки технологических растворов, содержащих органические вещества.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны отработанные технологические растворы, содержащие органические примеси и гиперфильтрационные мембраны двух типов производства ОАО «Владипор», г. Владимир, рабочие характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран

Тип мембраны	Минимальная производительность по пермеату, н. у., $\text{м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с}$	Коэффициент задерживания по 0,15 % NaCl	Вещество активного слоя
МГА-95	$9,16 \cdot 10^{-6}$	0,95	ацетат целлюлозы
МГА-100	$6,94 \cdot 10^{-6}$	0,97	ацетат целлюлозы

Данные мембраны являются низконапорными, высокопроизводительными и серийно выпускаются для промышленных нужд. Электрогиперфильтрационное разделение исследуемых растворов проводилось на лабораторной установке, подробно описанной в работе [7].

Исследуемый раствор подавался на мембранную разделительную ячейку при помощи насоса. Давление в системе регулировалось с помощью дросселей, электрический ток на электроды мембранной ячейки подводился из специального блока. Ретентат возвращался в исходную емкость, очищенный раствор собирался в емкости для сбора пермеата.

Коэффициент задержания рассчитывался по формуле:

$$R = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}, \quad (1)$$

где: R – коэффициент задержания; $C_{пер}$ – концентрация растворенного вещества в пермеате, кг/м³; $C_{исх}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м³.

Экспериментальные исследования вольт-амперных характеристик мембран при разделении отработанных технологических растворов, содержащих органические примеси проводились следующим образом: при помощи источника питания постоянного тока на электроды мембранной разделительной ячейки ступенчато подавалось напряжение. Отклик системы «аппарат-мембрана-раствор» регистрировался по показаниям амперметра.

Для исследования электропроводности гиперфильтрационных мембран была использована пинцетная ячейка. Методика проведения эксперимента подробно описана в работе [8]. Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать удельную электропроводность по формуле:

$$k = \frac{l}{\Delta R \cdot S}, \quad (2)$$

где ΔR – сопротивление мембраны, Ом; S – поперечное сечение проводника, м²; l – длина проводника, м.

Электросорбционную емкость гиперфильтрационных мембран определяли по методике, описанной в работе [9]. Данная методика позволяет определить концентрацию вещества в полимерной мембране:

$$C_m = m_m / V_m, \quad (3)$$

где m_m – масса растворенного вещества в полимерной мембране (определяется экспериментально); V_m – объем опытного образца мембраны;

и далее рассчитать коэффициент распределения мембраны по формуле:

$$k_p = C_m / C_{исх}, \quad (4)$$

где C_m – концентрация растворенного вещества в полимерной мембране; $C_{исх}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) гиперфильтрационных мембран МГА-95 и МГА-100 представлены на рисунке 1.

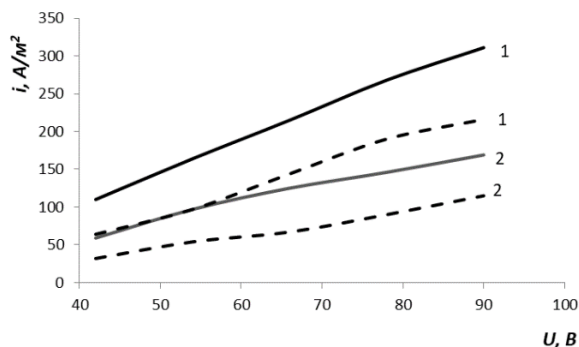


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики системы «аппарат-мембрана-раствор», при электрогиперфильтрационном разделении раствора, содержащего анилин: 1 – $C_{исх} = 410$ мг/л

; 2 – $C_{исх} = 230$ мг/л на мембране МГА-95 (штриховая), МГА-100 (сплошная) при давлении $P = 5,0$ Мпа

Растворы, содержащие органические вещества, являются слабыми электролитами, степень диссоциации которых менее 3 %. Для растворов, содержащих производные анилина – для всех вольт-амперных характеристик, изображенных на рис. 1, наблюдается близкая к линейной зависимость плотности тока от напряжения. Величина плотности тока не достигает критических значений, так как на графиках не наблюдается точка перегиба зависимости плотности тока от напряжения.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности гиперфильтрационных мембран представлены на рисунке 2.

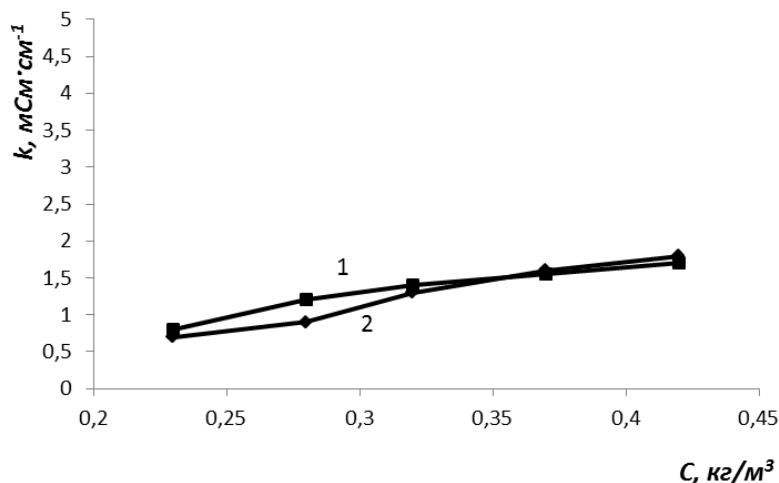


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран: 1 – МГА-95; 2 – МГА-100 в растворах, содержащих анилин

Водные растворы органических веществ, таких как анилин и его производные, являются слабыми электролитами. В растворах слабых электролитов плотность ионной атмосферы мала и скорость движения иона мало зависит от концентрации электролита, поэтому вид зависимости достаточно пологий (рис. 2).

На рисунке 3 приведены концентрационные зависимости коэффициента распределения.

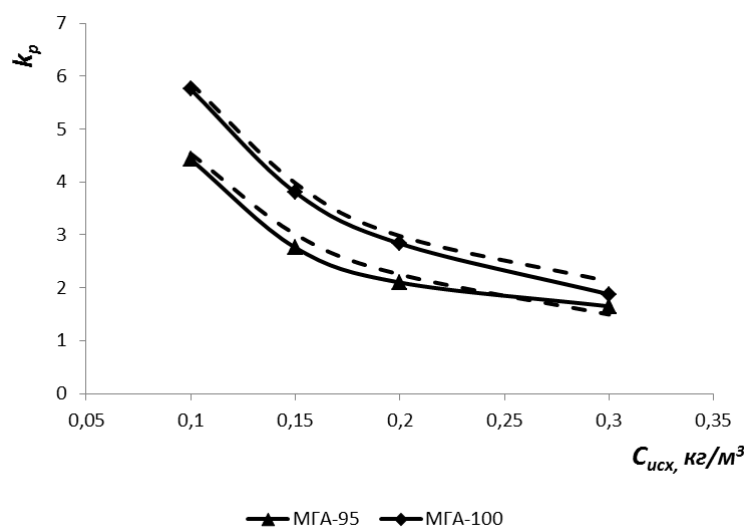


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения мембран от концентрации раствора, содержащего анилин при плотности тока в экспериментальной ячейке: сплошная линия – $i=36$ А/м²; штриховая линия – $i=54$ А/м²

Из представленных изотерм сорбции наблюдается, что для всех видов исследуемых ионов с ростом их концентрации коэффициент распределения уменьшается. Это объясняется заполнением сорбированными веществами объема пор, сечение которых может значительно уменьшаться. Разные значения сорбционной ёмкости мембран обусловлены различной пористостью исследуемых мембран.

Зависимости коэффициента задержания от рабочего давления мембранной системы показаны на рис. 4.

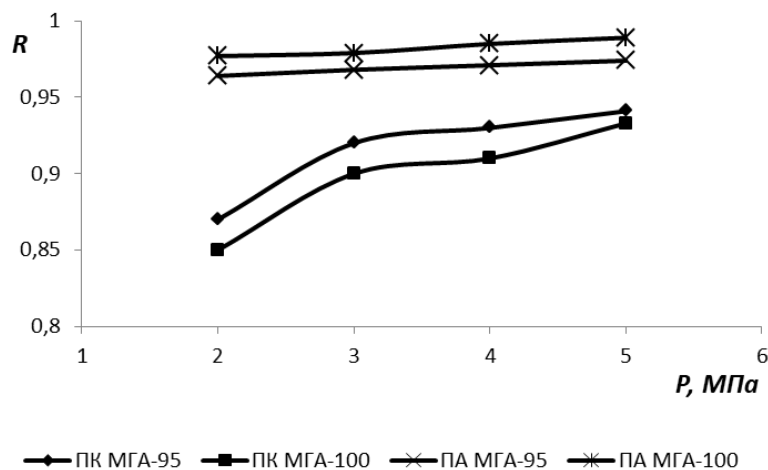


Рис. 4. Зависимость коэффициента задержания от приложенного давления для технологического раствора, содержащего анилин в концентрации $C_{исх}=0,7$ кг/м³ на мембранах МГА-95 и МГА-100

Видно, что увеличение давления повышает проницаемость, но следует отметить, что с увеличением давления полимерные мембраны деформируются, а при снятии давления структура мембраны не возвращается в исходное положение. Деформация мембраны при постоянном давлении вызывает с течением времени некоторое уменьшение проницаемости, но ее селективность возрастает. Также, стоит отметить, что коэффициент задержания на прианодных мембранах выше, чем на прикатодных, что связано с положительным зарядом основной группы ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Выявлено, что с увеличением концентрации органических веществ в растворе, напряжение в системе возрастает.
2. В модельных растворах с концентрацией анилина меньше 1 кг/м³ концентрационные зависимости удельной электропроводности имеют линейный возрастающий характер.
3. Впервые проведены исследования по определению электросорбционной емкости гиперфильтрационных мембран МГА-95 и МГА-100 для технологических растворов, содержащих органические примеси (анилин). Установлено, что с увеличением плотности тока интенсифицируется процесс сорбции мембраной.
4. Отмечено, что с ростом рабочего давления увеличивается коэффициент задержания по анилину для мембран МГА-95 и МГА-100, имеющих ацетатцеллюлозный активный слой.

Список использованной литературы:

1. Поникаров И.И., Поникаров С.И., Рачковский С.В. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки (примеры и задачи) [Электронный ресурс]: учеб. Пособие. СПб. : Лань. 2017. 716 с.

2. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств и оборудования [Электронный ресурс]: учеб. Томск: ТПУ. 2013. 395 с.
3. Мухаматдинова А.Р., Сафаров А.М., Магасумова А.Т., Хатмуллина Р.М. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды // Георесурсы. 2012. № 8 (50). С. 46-50.
4. Дорофеева Л.И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск: Изд-во ТПУ. 2008. 111 с.
5. Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В. Исследование коагуляционно-флокуляционной очистки сточной воды производства органического синтеза // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 1. С. 173-176.
6. Елисеева Т.В., Харина А.Ю. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 74-80.
7. Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Кузнецов М.А. Исследование кинетических и структурных характеристик слабоионизированных ультрафильтрационных мембран при разделении растворов, содержащих поверхностно-активные вещества // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 4. С. 95-98.
8. Мельников С.С., Колот Д.Г. Электропроводность ионообменных мембран в растворах карбоновых кислот // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 124. С. 549-562.
9. Хорохорина И.В. Сорбционная емкость слабоионизированных мембран ОПМН-К и ОПМН-П при наночистоте разделении технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 3. С. 67-70.

УДК 541.13

ББК 24.57

**ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТИКОВ
ELECTROMEMBRANE DEMINERALIZATION OF INDUSTRIAL SOLUTIONS IN THE PRODUCTION OF BIODEGRADABLE PLASTICS**

Лазарев С.И.¹, Богомолов В.Ю.¹, Родионов Д.А.¹, Вязовов С.А.¹
Lazarev S.I.¹, Bogomolov V.Yu.¹, Rodionov D.A.¹, Vyazovov S.A.¹

¹Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)

¹Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

Аннотация: В работе представлены экспериментальные данные по коэффициенту задержания солей в растворе для производства биоразлагаемых полимеров на основе казеиновых белков для ультрафильтрационной мембраны УАМ-150. Представлен сравнительный анализ экспериментальных данных с классическим ультрафильтрационным концентрированием и с наложением импульсного тока с периодом одна секунда. Экспериментальные исследования проходили при разных концентрациях растворенных солей, трансмембранном давлении и плотности тока.

Abstract: The paper presents experimental data on the coefficient of salt retention in solution for the production of biodegradable polymers based on casein proteins for the UAM-150 ultrafiltration membrane. A comparative analysis of experimental data with classical ultrafiltration concentration and with the imposition of a pulse current with a period of one second is presented. Experimental studies were carried out at different concentrations of dissolved salts, transmembrane pressure and current density.

Ключевые слова: Концентрирование, мембрана, электробаромембранные процессы, импульсный ток.

Key words: Concentration, membrane, electrobaromembrane processes, pulse current.

Для производства биоразлагаемых полимерных материалов на основе казеиновых белков, которые в свою очередь достигают 78-87% от объема всех белков, находящихся в молоке, необходимо использовать концентрат белка с высоким уровнем деминерализации. Для концентрирования казеиновых белков из молока применяют ультрафильтрационные мембраны, но, в свою очередь, как видно из работы [1], ультрафильтрационные мембраны не способны задерживать молекулы растворенных солей. Для снижения концентрации солей возможно применять нанофильтрационные мембраны или обратноосмотические, но данные мембраны очень требовательны к растворам так как из-за малых размеров пор образование пограничных слоев снижает производительность данных мембран. Таким образом для переработки больших объемов молочного сырья требуется увеличение производительных мощностей, что заметно увеличивает себестоимость концентрирования казеиновых белков. Одним из способов извлечения солей является применение электробаромембранных технологий, а поскольку в процессе электробаромембранного концентрирования молочное сырье нагревалось из-за протекающего тока на электродах, то было предложено накладывать электрический ток импульсами с периодом в одну секунду. Таким образом в данной работе экспериментальным путем сравнивались коэффициент задержания для растворенных солей с применением баромембранной и электробаромембранной технологии.

Экспериментальные исследования проходили на установке плоскокамерного типа, принцип работы которой был описан в материале [2]. В качестве исследуемой мембраны применялась ультрафильтрационная пленка УАМ-150. Экспериментальные исследования проходили при разных значениях концентрации исследуемого раствора в пределах от 0,14

кг/м³ до 1,1 кг/м³, трансмембранного давления от 0,3 МПа до 1,8 МПа и плотности тока от 45 А/м² до 125 А/м². Для определения коэффициента задержания применяли уравнение 1.

$$K = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}, \quad (1)$$

где K - коэффициент задержания; C_{пер} - концентрация растворенного вещества в пермеате, кг/м³; C_{исх} - концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м³.

Результаты экспериментальных данных по изменению коэффициента задержания от трансмембранного давления при разных значениях концентрации растворенных солей представлены на рисунке 1.

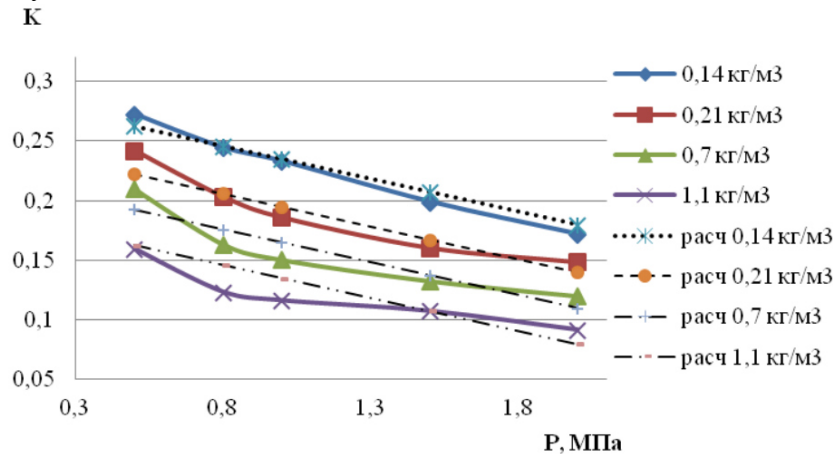


Рис. 1. Зависимость коэффициента задержания (K) солей от давления (P, МПа) при различных концентрациях солей для ультрафильтрационной мембраны УАМ-150

Как видно из рисунка 1 с ростом трансмембранного давления коэффициент задержания снижался. Это связано с тем, что с увеличением давления молекулы солей проходили сквозь поровое пространство значительно активнее, чем при более низких значениях.

Результаты экспериментальных данных зависимости коэффициента задержания растворенных солей от плотности тока при трансмембранном давлении P=1,0 МПа и при разных значениях концентрации растворенных солей представлены на рисунке 2.

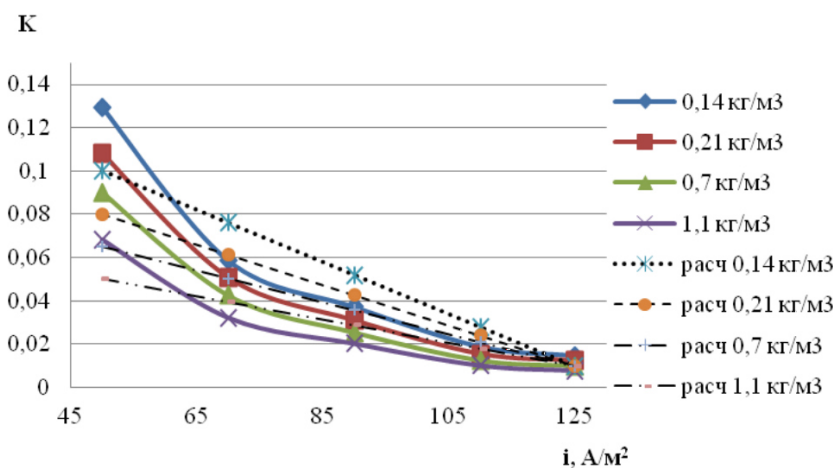


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания (K) солей от плотности тока (i, А/м²) при P = 1,0 МПа и различных концентрациях солей для ультрафильтрационной мембраны УАМ-150

Из рисунка 2 видно, что при наложении электрических импульсов, было снижен коэффициент задержания мембраной минеральных солей, за счет чего был увеличен уровень деминерализации концентрата. Уровень деминерализации превышал 80%, что позволяло

использовать получаемый концентрат казеиновых белков для производства биоразлагаемых пленок.

При наложении электрических импульсов на ультрафильтрационный процесс, минеральные соли, находящиеся в концентрате, диссоциировали на ионы. Ионы несли заряд определенного знака и устремлялись к электроду, несущему противоположный заряд. При этом электрод находился с другой стороны ультрафильтрационной мембраны относительно концентрата. Таким образом, под действием электрического импульса, ионы минеральных солей извлекались из концентрата и уносились потоком пермеата [3].

Применение электроультрафильтрации позволило увеличить уровень деминерализации до уровня необходимого для получения высококачественных полимеров, а также снизить себестоимость концентрирования казеиновых белков молочного сырья за счет уменьшения производительных мощностей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–38–90036.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20–38–90036.

Список использованной литературы

1. Родионов, Д. А. Исследование состава молочной сыворотки с использованием цифровых TDS-, pH-, EC-тестеров / Д. А. Родионов, С. И. Лазарев // Цифровизация агропромышленного комплекса : Сборник научных статей II международной научно-практической конференции в 2-х т., Тамбов, 21–23 октября 2020 года. – Тамбов: Тамбовский государственный технический университет, 2020. – С. 199-202.

2. Применение электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа / Д. Н. Коновалов, С. В. Ковалев, Д. С. Лазарев, О. А. Ковалева // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : материалы X Международной научно-инновационной молодёжной конференции, Тамбов, 24–26 октября 2018 года. – Тамбов: ИП Чеснокова А.В., 2018. – С. 319-32.

3. Богомолов, В.Ю. Повышение эффективности мембранного концентрирования подсырной сыворотки [Текст] / В.Ю. Богомолов, С.И. Лазарев, В.И. Кочетов, В.П. Горбунов, А.В. Краснова // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. – 2014. – Т.19. Вып. 3. – С. 944 - 947.

1. Rodionov, D. A. Research of the composition of milk whey using digital TDS-, pH-, EC-testers / D. A. Rodionov, S. I. Lazarev // Digitization of the agro-industrial complex: Collection of scientific articles of the II international scientific and practical conferences in 2 volumes, Tambov, October 21-23, 2020. - Tambov: Tambov State Technical University, 2020. -- pp. 199-202.

2. Application of flat-chamber electrobaromembrane apparatus / D. N. Konovalov, S. V. Kovalev, D. S. Lazarev, O. A. Kovaleva // Modern solid-phase technologies: theory, practice and innovation management: materials of the X International scientific and innovative youth conference, Tambov, October 24-26, 2018. - Tambov: IP Chesnokova A.V., 2018. -- S. 319-32.

3. Bogomolov, V.Yu. Increasing the efficiency of membrane concentration of cheese whey [Text] / V.Yu. Bogomolov, S.I. Lazarev, V.I. Kochetov, V.P. Gorbunov, A.V. Krasnova // Bulletin of the Tambov University. Series: natural and technical sciences. - 2014. - T.19. Issue 3. - S. 944 - 947.

УДК 66.081.63
ББК Л113.91

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОМИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ФОСФАТ СОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Котенев С.И., Лазарев Д.С., Абоносимов О.А.

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)

Аннотация: В настоящей работе рассмотрена возможность применения электромикрофильтрационного разделения растворов при очистке фосфат содержащих технологических вод. Изучено влияние параметров проведения процесса разделения на основные кинетические характеристики мембран МФФК-1 и МФФК-1Г при очистке технологических вод.

Ключевые слова: кинетические зависимости, мембрана, разделение, электромембранный аппарат.

На предприятиях автопромышленного комплекса при промывке машин и оборудования образуются фосфат содержащие сточные воды значительного объема, ценные компоненты которых при утилизации безвозвратно утрачиваются. Один из наиболее рациональных путей для достижения этих целей - создание локальных систем очистки с извлечением ценных компонентов и использованием очищенных вод в оборотном цикле [1, 2].

Для очистки и разделения компонентов сточных вод данных производств используют процесс мембранного разделения [3,4]. Актуальным является изучение влияния различных физических полей на процесс массопереноса и разработка новых методов извлечения отходов производств с учетом этого влияния. Одним из таких методов является электромикрофильтрация, реализуемая при одновременном воздействии электрического потенциала и градиента давления.

При инженерных методиках расчета процесса электромембранного разделения необходимо иметь экспериментальные данные по кинетическим параметрам массопереноса. Одними из составляющих массопереноса при электромембранном разделении является удельная производительность мембран и коэффициент задержания [5-7].

Целью данной работы является исследование возможности применения электромикрофильтрационного разделения растворов при очистке фосфат содержащих технологических вод.

Исследования проводились на лабораторной электромембранной установке плоскостороннего типа при давлении 0,05 МПа и варьировании плотности тока, концентрации исследуемых растворов. Описание лабораторной установки и методика проведения исследования подробно рассмотрена в работе [5].

При проведении экспериментальных исследований кинетических характеристик процесса электромембранного разделения использовались микрофильтрационные композиционные гидрофобная мембрана МФФК-1 и гидрофильная МФФК-1Г, промышленно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор».

Основные характеристики мембран представлены в таблице 1.

В качестве объектов для проведения экспериментальных исследований были использованы модельные фосфатосодержащие растворы, имитирующие технологические сточные воды на линиях промывки машин автосервиса г. Тамбова.

Для исследований модельных растворов использовались следующие вещества: тринатрийфосфат, триполифосфат натрия. Основные характеристики этих веществ приведены в таблице 2.

Таблица 1. Основные характеристики мембран

Марка мембраны	МФФК- 1Г	МФФК – 1
Средний диаметр пор, мкм	0,15	0,15
Производительность по воде при P=0,05 МПа дм ³ /(м ² час), не менее	1100	1000
Диапазон рН	от 1 до 13	от 1 до 13
Максимальная температура (°С)	80	80
КПа (кгс/см ²) в пределах	(3,6±0,3)	(1,8±0,3)

Таблица 2. Модельные растворы

Наименование и состав растворов	Химическая формула	Параметры	Содержание
Тринатрийфосфат	Na ₃ PO ₄	Концентрация Температура	0,02- 0,06 кг/м ³ 5...20 °С
Триполифосфат натрия	Na ₅ P ₃ O ₁₀	Концентрация Температура	0,5-2,0 кг/м ³ 5...20 °С

Полученные экспериментальные данные зависимостей удельного потока растворителя от плотности тока и концентрации при электромембранном разделении исследуемых растворов и мембран представлены на рис. 1-4.

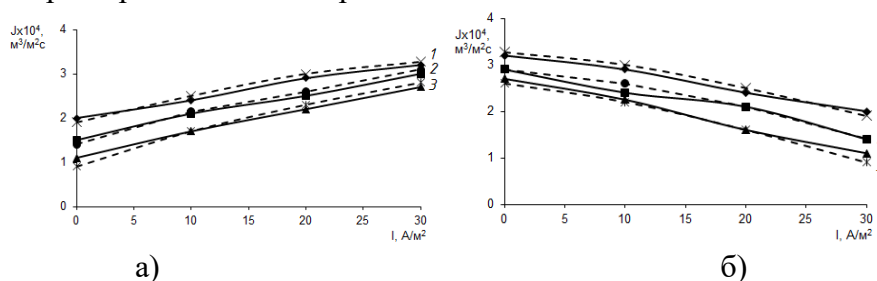


Рис. 1 Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при концентрациях тринатрийфосфата (1=0,5 кг/м³; 2=1,5 кг/м³; 3=2,5 кг/м³) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1 (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)

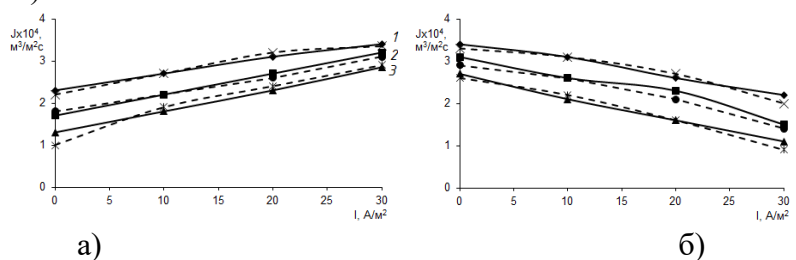


Рис.2 Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при концентрациях тринатрийфосфата (1=0,5 кг/м³; 2=1,5 кг/м³; 3=2,5 кг/м³) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1Г

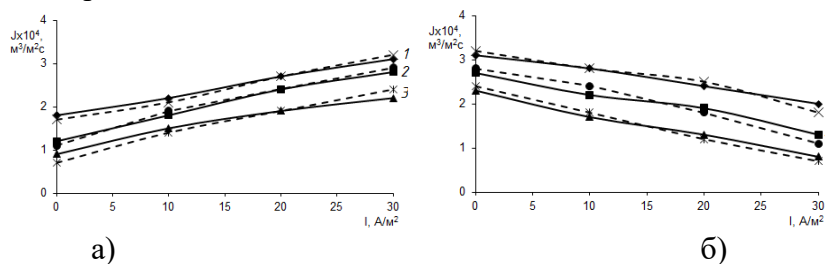


Рис. 3 Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при концентрациях триполифосфата натрия (1=0,5 кг/м³; 2=1,5 кг/м³; 3=2,5 кг/м³) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1

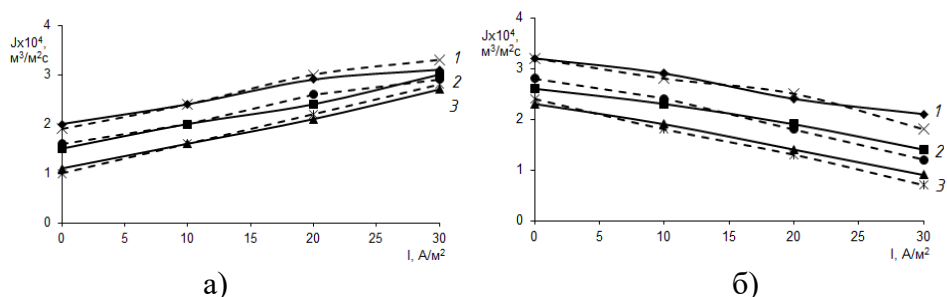


Рис.4 Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при концентрациях триполифосфата натрия (1=0,5 кг/м³; 2=1,5 кг/м³; 3=2,5 кг/м³) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1Г

Как видно из представленных на рис. 1-4 зависимостей для всех исследуемых образцов мембран при увеличении концентрации исходного раствора отмечается уменьшение величины удельного потока растворителя, так как с ростом концентрации раствора усиливается интенсивность формирования пограничных концентрационных слоёв [7], а также поры мембраны закупориваются и блокируются, что, в дальнейшем и ведёт к уменьшению удельного потока растворителя.

Кроме того, при увеличении концентрации раствор “упорядочивается”, образуются димеры, тримеры и другие более сложные пространственные структуры, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, а возможно и из молекул воды.

Рассматривая зависимости удельного потока растворителя от плотности тока необходимо отметить неоднозначное поведение кривых для прикатодных и прианодных мембран, что связано с различными величинами групп ионов различных зарядов, влияющих на перенос воды через исследуемые мембраны.

Для теоретического расчёта удельного потока растворителя нами было предложено уравнение следующего вида [8]:

$$J = k \cdot (\Delta P - (k_1 + i^m \cdot k_2) \cdot C) \cdot \exp(k_3 \cdot C^n) \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right), \quad (1)$$

где k_1, m, k_2, k_3, n, A – эмпирические коэффициенты, C – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м³; ΔP – перепад трансмембранного давления, МПа; k – коэффициент водопроницаемости мембраны, м/с·МПа; $T = T_p/T_0$.

Таблица 3. Значения эмпирических коэффициентов для уравнения (1)

Раствор	Мембрана	k_1	m	k_2	k_3	n	A
Тринатрий-фосфата	МФФК-1 (прианодная)	-1,44	-0,41	-112,32	2,82	-0,10	9,31
	МФФК-1 (прикатодная)	-17,15	0,86	-0,53	3,77	-0,15	7,52
	МФФК-1Г (прианодная)	0,15	-0,42	-52,30	1,87	-0,13	9,44
	МФФК-1Г (прикатодная)	-115,10	-0,25	252,41	1,63	-0,15	9,21
Триполифосфата натрия	МФФК-1 (прианодная)	-0,05	0,07	0,17	6,51	-0,01	6,65
	МФФК-1 (прикатодная)	-0,08	-0,21	0,28	0,67	-0,12	12,67
	МФФК-1Г (прианодная)	2,65	-0,01	-2,87	10,54	-0,01	1,54
	МФФК-1Г (прикатодная)	1,54	0,04	-1,52	2,16	-0,12	10,11

Полученные данные в ходе экспериментальных исследований по влиянию концентрации исходного раствора и плотности тока на величину коэффициента задержания при электромикрoфильтрационном разделении водных растворов тринатрийфосфата и три полифосфата натрия представлены на рис. 5-8.

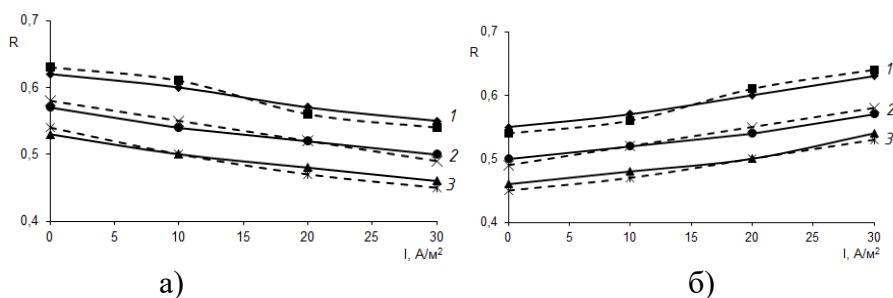


Рис. 5 Зависимости коэффициента задержания от плотности тока при концентрациях тринатрийфосфата ($1=0,5 \text{ кг/м}^3$; $2=1,5 \text{ кг/м}^3$; $3=2,5 \text{ кг/м}^3$) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1

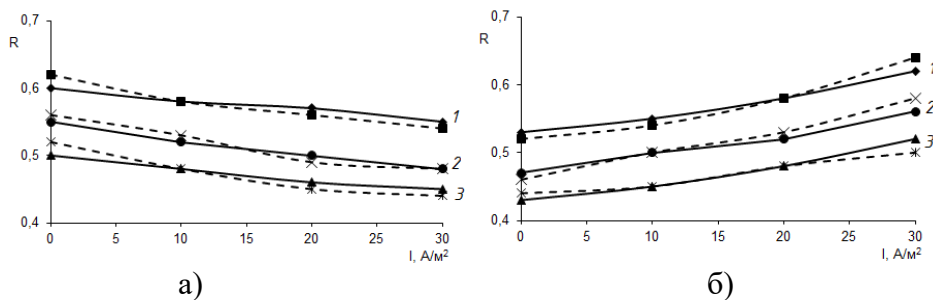


Рис. 6 Зависимости коэффициента задержания от плотности тока при концентрациях тринатрийфосфата ($1=0,5 \text{ кг/м}^3$; $2=1,5 \text{ кг/м}^3$; $3=2,5 \text{ кг/м}^3$) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1Г

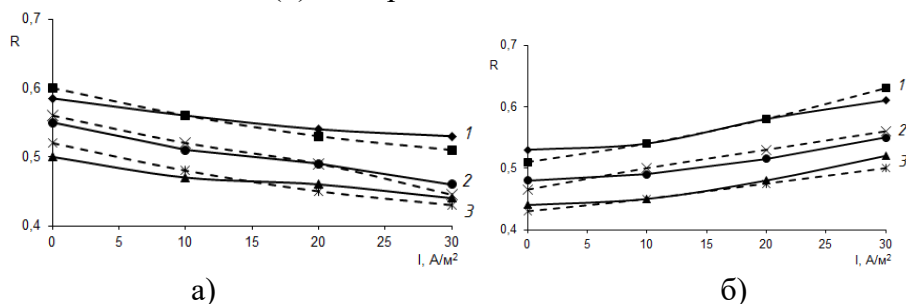


Рис. 7 Зависимости коэффициента задержания от плотности тока при концентрациях триполифосфата натрия ($1=0,5 \text{ кг/м}^3$; $2=1,5 \text{ кг/м}^3$; $3=2,5 \text{ кг/м}^3$) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1

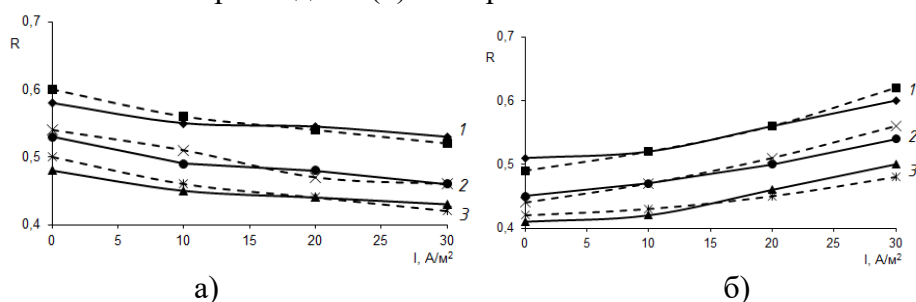


Рис. 8 Зависимости коэффициента задержания от плотности тока при концентрациях триполифосфата натрия ($1=0,5 \text{ кг/м}^3$; $2=1,5 \text{ кг/м}^3$; $3=2,5 \text{ кг/м}^3$) для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны МФФК-1Г

С ростом концентрации исходного раствора коэффициент задержания снижается, что объясняется преимущественным переносом растворителя относительно растворённого вещества. Коэффициент задержания также находится в линейной зависимости от плотности тока, однако отмечается различное поведение кривых коэффициента задержания для

прикатодных и прианодных мембран. Данное явление вызвано «блокировкой» пор прикатодных мембран за счёт отвода основной группы ионов [6].

Для теоретического расчёта коэффициента задержания с наложением электрического тока применялось выражение следующего вида [8]:

$$R = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 k_p} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{k_2 J k_p i \eta}{D k_p i \eta} \right) \right] \exp(-k_3 J)}, \quad (2)$$

где k_1, k_2, k_3 – эмпирические коэффициенты; i – плотность тока, А/м²; η – выход по току; k_p – коэффициент распределения мембран; D – коэффициент диффузии, м²/с.

Таблица 4. Значения эмпирических коэффициентов для формулы (2)

Раствор	Мембрана	k_1	k_2	k_3
Тринатрийфосфата	МФФК-1 (прианодная)	$8,2 \cdot 10^{-8}$	0,96	0,82
	МФФК-1 (прикатодная)	$9,1 \cdot 10^{-8}$	0,96	0,85
	МФФК-1Г (прианодная)	0,43	1,3	2722
	МФФК-1Г (прикатодная)	0,5	1,2	-4082
Триполифосфата натрия	МФФК-1 (прианодная)	$4,7 \cdot 10^{-8}$	0,41	0,63
	МФФК-1 (прикатодная)	0,06	1,2	259423
	МФФК-1Г (прианодная)	0,66	1,1	-7241
	МФФК-1Г (прикатодная)	0,43	1,1	90691

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что с помощью наложения электрического поля можно эффективно управлять процессом электромембранного разделения исследуемых фосфат содержащих растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания.

Список использованной литературы

1. Родионов А. И. Технологические процессы экологической безопасности / Родионов А. И., Клушнн В. Н., Систер В. Г. Калуга: Н. Бочкарёва, 2000. 800 с.
2. Когановский А.М. , Клименко А.Н. , Левченко Т.М. , Рода И.Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М: Химия, 2005. 288 с.
3. Шапошник В.А. История мембранной науки. Ч. 2. Баромембранные и электромембранные процессы // Крит. технологии. Мембраны. 2001. № 10. С. 9–17.
4. Kosutic K., FuraL., SiposL., KunstB., Separ. And Purif. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. Technol. 2005. 42, №2. P.137–144.
5. Лазарев С.И. Очистка технической воды на обратноосмотической установке плоскокамерного типа/ С.И. Лазарев, В.В. Мамонтов, С.В. Ковалёв.- Иваново: Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, вып. 9. С. 52-54.
6. Лазарев С. И. Кинетика электробаромембранного разделения водных сульфатсодержащих растворов / С. И. Лазарев [и др.] // Конденсир. среды и межфаз. границы. 2008. Т. 10, №1. С. 29 -34.
7. Федосов С.В. Исследование механизма закупоривания пор полимерных мембран/ С.В.Федосов, Ю.П.Осадчий, А.В.Маркелов, А.Т.Туленов// Международный научно-исследовательский журнал. 2015. №1-3(32). С.18-20.
8. D. O. Abonosimov, S. I. Lazarev, and O.A. Abonosimov. Effect of solution flow pattern on mass transfer in baromembrane separation of industrial solutions and effluents / Chemical and petroleum engineering, vol. 52, nos. 3–4, july, 2016, pp. 174-178.

УДК 66.081.6

ББК 35.11

КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ CONSTRUCTIVE DESIGN OF ELECTROMEMBRANE DEVICES

Ковалев С.В.^{1,2}, Коновалов Д.Н.¹, Ковалева О.А.^{1,2}, Луа. П.¹, Рыжкин В.Ю.¹, Хромова Т.А.²
Kovalev S.V.^{1,2}, Konovalov D.N.¹, Kovaleva O.A.^{1,2}, Lua. P.¹, Ryzhkin V.Yu.¹, Khromova T.A.²

¹Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов),

¹Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

²Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов),

²Derzhavin Tambov State University (Russia, Tambov)

Аннотация: разработана перспективная конструкция электромембранного аппарата плоскокамерного типа, позволяющая снизить гидравлическое сопротивление в каналах для отвода прикатодного, прианодного пермеата, повысить унификацию узлов и элементов аппарата, уменьшить степень сложности изготовления и замены элементов аппарата.

Annotation: a promising design of a flat-chamber electromembrane apparatus has been developed, which makes it possible to reduce the hydraulic resistance in the channels for withdrawing the near-cathode, near-anode permeate, to increase the unification of the units and elements of the apparatus, to reduce the degree of complexity of manufacturing and replacing the apparatus elements.

Ключевые слова: электромембранный аппарат, разделение, мембрана.

Key words: electromembrane apparatus, separation, membrane.

Для разделения, концентрирования и очистки растворов методами электромикрофильтрации, электроультрафильтрации, электронанофильтрации, электроосмофильтрации в химической, машиностроительной, пищевой, автомобилестроительной промышленности, аграрном секторе и т. п. используются электромембранные аппараты, требующие постоянного совершенствования. Поэтому разработка перспективных конструкций этих аппаратов всегда является актуальной задачей.

Аналогом предлагаемой конструкции является баромембранный аппарат, приведенный в работе [1]. В качестве прототипа использован электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа, конструкция которого представлена в патенте [2].

Электромембранный аппарат плоскокамерного типа (рис. 1) состоит из двух фланцев 9, каналов ввода, вывода разделяемого раствора 24, 6 и отвода прикатодного, прианодного пермеата 33, 15, штуцеров ввода, вывода разделяемого раствора 23, 5, штуцеров для отвода прикатодного и прианодного пермеата 32, 14, устройства для подвода постоянного электрического тока 8, диэлектрических камер корпуса 16, двусторонних отверстий для подвода электрических проводов 11, прикатодных, прианодных дренажных сеток 28, 37, монополярно-пористых пластин электрода-катода, электрода-анода 27, 38, малых монополярно-пористых пластин электрод-катод, электрод-анод 29, 36, прикатодной, прианодной пористых подложек из ватмана 26, 39, малой прикатодной, прианодной пористых подложек из ватмана 30, 35 прикатодных, прианодных мембран 25, 40, малой прикатодной, прианодной мембран 31, 34, металлических пластин 1, болтов 2, шайб 3 и гаек 4, переточных каналов 13 и 19, соединяющих основные (большие) камеры разделения 21 и вспомогательные (малые) камеры разделения 22 соответственно, полимерной композиции 7, камерных штуцеров ввода разделяемого раствора и вывода ретентата 41, 42, полимерного компаунда 10, прокладок 12, прокладок 18 с отверстиями под переточной канал 13, малых прокладок 17 прямоугольной формы, уплотняющих периметр малой прикатодной и

прианодной мембран 31, 34 соответственно, горизонтальных и вертикальных цилиндрических отверстий 43, 44, сетки-турбулизатора 20, все узлы которой, в местах касания катионообменных и анионообменных мембран, имеют скрутки на угол сто восемьдесят градусов.

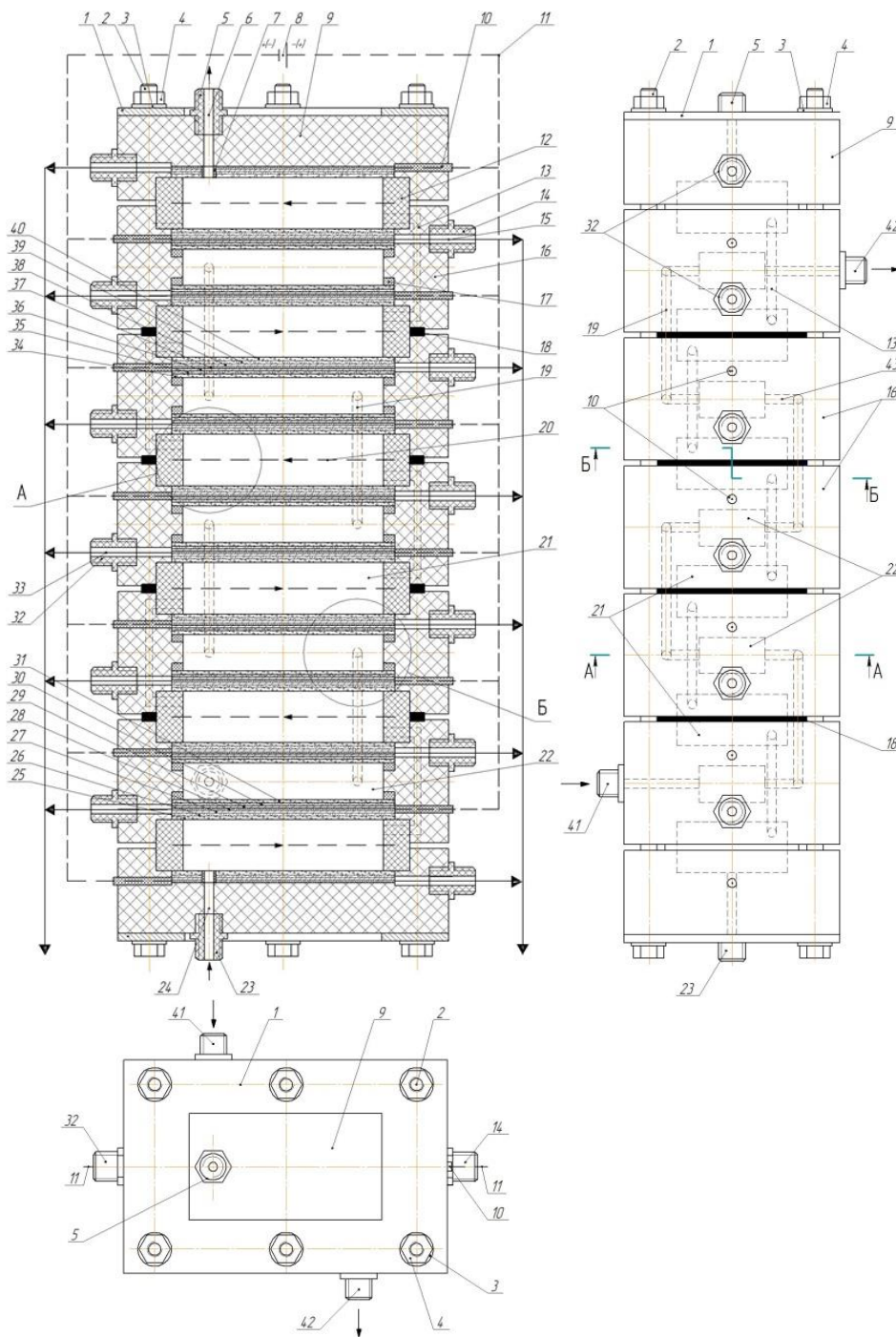


Рис. 1. Электромембранный аппарат плоскокамерного типа

Снижение гидравлического сопротивления в каналах для отвода прикатодного, прианодного пермеата достигается за счет того, что каналы для отвода прикатодного, прианодного пермеата расположены горизонтально и выведены в разные стороны, таким образом пермеат сливается с одной дренажной сетки в один канал, при этом отсутствует эффект застойных зон при слиянии двух потоков и изменения направления течения пермеата.

Повышение унификации узлов и элементов аппарата, уменьшение степени сложности изготовления и замены элементов аппарата достигается за счет того, что диэлектрические камеры корпуса выполнены одинаковыми, при этом нет необходимости перенастраивать оборудование для изготовления диэлектрических камер корпуса.

На разработанной конструкции электромембранного аппарата плоскокамерного типа без наложения электрического поля можно проводить баромембранные процессы, например, обратный осмос, нанофильтрацию, ультрафильтрацию и микрофильтрацию.

Список использованной литературы

1. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1978. 352 с.
2. Пат. 2718402 Российская Федерация, МПК В01Д 61/42, В01Д 61/14. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / С.И. Лазарев, С.В. Ковалев, Д.Н. Коновалов, П. Луа, С.И. Котенев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Гамбовский государственный технический университет». – № 2019134496; заявл. 29.10.2019; опубл. 02.04.2020, Бюл. № 10. – 14 с.

The list of the used literature

1. Dytnerky Yu.I. Reverse osmosis and ultrafiltration / Yu.I. Dytnerky. – М.: Chemistry, 1978. 352 pages.
2. Pat. 2718402 Russian Federation, IPC B01D 61/42, B01D 61/14. Flat-chamber electrobaromembrane apparatus / S.I. Lazarev, S.V. Kovalev, D.N. Konovalov, P. Lua, S.I. Kotenev; applicant and patentee of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tambov State Technical University". - No. 2019134496; declared 10/29/2019; publ. 04/02/2020, Bul. No. 10. - 14 p.

УДК 544.62:519.6
ББК 24.57:22.193

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА КАТИОНА АММОНИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

MODELING OF AMMONIUM CATION TRANSPORT IN ELECTROMEMBRANE SYSTEMS

Козадеров О.А.¹, Козадерова О.А.²
Kozaderov O.A.¹, Kozaderova O.A.²

¹*Воронежский государственный университет (Россия, г. Воронеж),*

²*Воронежский государственный университет инженерных технологий (Россия, г. Воронеж)*

¹*Voronezh State University (Russia, Voronezh),*

²*Voronezh State University of Engineering Technologies (Russia, Voronezh)*

Аннотация. Работа посвящена математическому моделированию процессов электромембранного переноса катионов слабых электролитов, осложненных реакциями гидролиза, протекающими в приповерхностных слоях ионообменной мембраны.

Abstract. The mathematical modeling of electromembrane transfer of weak electrolytes cations, complicated by hydrolysis reactions occurring in the near-surface layers of an ion-exchange membrane, is realized.

Ключевые слова: моделирование, мембранный транспорт, слабый электролит, численный метод конечных элементов.

Keywords: modeling, membrane transport, weak electrolyte, numerical finite element method.

В работах [1, 2] при исследовании процесса электролиза нитрата аммония и нитрата калия было показано, что при превышении предельного тока в случае соли аммония потоки водородных ионов в камеру концентрирования имеют более высокие значения. Также было отмечено подкисление раствора камер концентрирования для аммонийной соли уже в допредельных токовых режимах, что не характерно для нитрата калия или любого другого электролита, содержащего в качестве катиона остаток сильного основания. Очевидно, причиной такого поведения нитрата аммония могут быть реакции гидролиза, протекающие как во внешнем растворе, контактирующем с мембраной, так и во внутреннем мембранном растворе. Для выявления закономерностей и механизма электропереноса в изучаемой системе было проведено теоретическое моделирование транспорта катиона слабого основания в электромембранной системе. При моделировании необходимо учитывать внешний транспорт компонентов раствора электролита к границе раздела раствор/мембрана; перенос компонентов системы через мембрану; отвод продуктов разделения в глубь внешнего раствора, граничащего с мембраной с противоположной стороны. В связи с этим выделяют: модели мембранного транспорта; трехслойные модели переноса в системах, включающих мембрану с двумя смежными диффузионными слоями; конвективно-диффузионные модели, учитывающие наличие потоков раствора в прилегающих к поверхности мембраны слоях. Большинство моделей, описывающих процесс электролиза, построены на базе уравнения Нернста-Планка (1) в сочетании с дополнительными соотношениями и граничными условиями, устанавливающими физико-химические свойства ионообменной мембраны, гидродинамический режим, перенос ионов во внешнем растворе, химические реакции в растворе и мембране [3, 4, 5, 6].

$$J_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right). \quad (1)$$

В настоящем исследовании задачу стационарного транспорта при электродиализе раствора нитрата аммония решали с использованием метода конечных элементов [7]. Для генерации сетки элементов и решения системы алгебраических уравнений использовали компьютерный пакет COMSOL Multiphysics [8]. Компьютерный расчет включал формирование рабочей одномерной геометрической области, в которой реализуется стационарный электроперенос ионов; дискретизацию этой области разбиением на большое число весьма малых и конечных по размеру элементов, соединенных узлами; формулировку начального и граничных условий; компьютерную генерацию системы линейных алгебраических уравнений; итерационное решение задачи с получением набора значений концентрации и потока ионов в узлах исследуемой области.

Процесс электропереноса в мембранной системе при электродиализе раствора электролита, содержащий катион слабого основания, описывали системой уравнений Нернста-Планка и Пуассона, не вводя допущение об электронейтральности в диффузионных слоях и в мембране. Уравнение Пуассона связывает суммарную плотность электрического заряда ρ с электрическим потенциалом φ фазы:

$$\nabla(-\varepsilon \nabla \varphi) = \rho. \quad (2)$$

Здесь ε – диэлектрическая проницаемость фазы. В случае ионообменной мембраны наряду с фиксированными ионами, имеющими общий заряд ρ_{fix} , вклад в суммарный пространственный заряд вносят также подвижные ионы (противоионы и коионы):

$$\rho = F \sum_i^N z_i c_i + \rho_{\text{fix}}. \quad (3)$$

Здесь F – постоянная Фарадея; c_i – концентрация i -го сорта подвижных ионов (катиона и аниона соли, OH^- , H^+). Очевидно, что для раствора электролита, контактирующего с мембраной, параметр $\rho_{\text{fix}} = 0$.

В предположении, что транспорт ионов в системе осуществляется только посредством диффузионного и миграционного механизмов, поток подвижных ионов определяли соотношением (1). Учитывали, что в стационарном режиме электродиализа дивергенция потока иона равна нулю:

$$\nabla J_i = 0. \quad (4)$$

Решение системы уравнений (1), (2) – (4) найдено в рамках одномерной трехслойной модели, рассматривающей наряду с мембраной прилегающие к ней пограничные диффузионные слои (рис. 1). Начальные концентрации ионов электролита определяются объемной концентрацией соли (0.01 М). Концентрации компонентов на внешних границах рассматриваемой трехслойной модели равны значениям в объеме межмембранного пространства (0.01 М). Ионообменная мембрана толщиной 0.5 мм рассматривается как гомогенная фаза с концентрацией ионогенных групп 2 М. Толщина прилегающих к мембране диффузионных слоев принимается равной 0.1 мм.

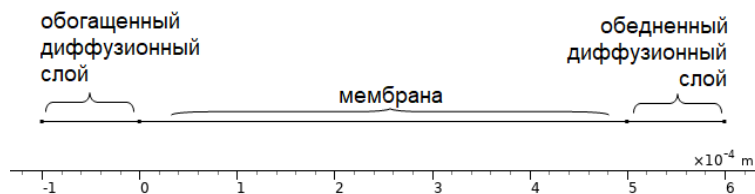


Рис. 1. Схема одномерной трехслойной модели электродиализа

Учет изменения рН в результате реакции гидролиза с участием катиона соли проводили, принимая во внимание возможность реализации химического равновесия



характеризующегося константой гидролиза $K_r = K_w/K_d$, где K_d – константа диссоциации слабого основания CatOH . Расчет распределения концентраций компонентов и рН в пределах мембраны и диффузионных слоев, а также потоков компонентов проводили для потенциостатических условий электродиализа, задавая постоянную разность электрических потенциалов на внешних границах рассматриваемой одномерной модели.

Результаты расчета распределения рН для моделирования транспорта катиона слабого электролита в пределах мембраны и диффузионных слоев приведены на рис. 2. Расчет средних концентраций катиона соли слабого и сильного электролита позволил получить потоки солевых ионов на разных стадиях поляризации изучаемой электромембранной системы (рис. 3).

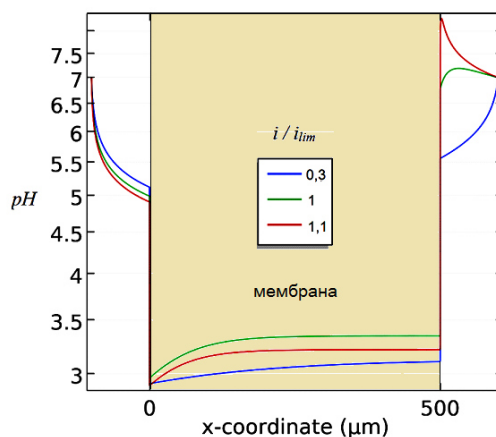


Рис. 2. Результаты численного расчета распределения рН для разных значений плотности тока: 0,3; 1,0; 1,1 мА/см^2

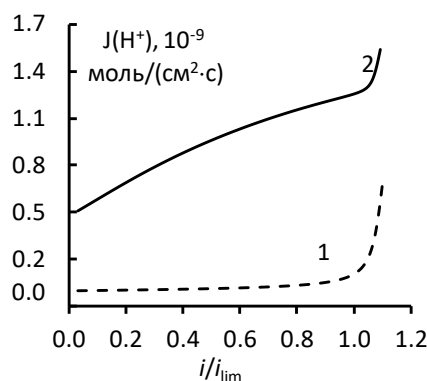


Рис. 3. Зависимость потока ионов водорода от безразмерной плотности тока: (1) – соль не подвергается гидролизу; (2) – соль гидролизуется

При токах, не превышающих предельное диффузионное значение, величина рН раствора вблизи мембраны в камере обессоливания определяется гидролизом соли слабого основания и составляет величину 5,6. При $i = i_{lim}$ локальное значение рН обедненного раствора возрастает до 7 в связи с началом необратимой диссоциации молекул воды на границе мембрана/раствор и миграцией водородных ионов через катионообменную мембрану. Далее уже при небольшом превышении предельного тока ($i/i_{lim} = 1,1$) рН обедненного раствора на границе с мембраной резко увеличивается до значения 8,3.

Анализ результатов расчета среднего потока ионов водорода в камере концентрирования показывает, что если соль не подвергается гидролизу в водном растворе, то при

допредельных плотностях тока поток ионов водорода пренебрежимо мал и относительно резко возрастает при превышении i_{lim} (рис. 3). В то же время если соль образована слабым основанием, то поток ионов водорода весьма велик независимо от того, достигнута предельная плотность тока или нет. Данный эффект можно объяснить подкислением раствора соли в результате реакции гидролиза (5). При превышении предельного тока такое снижение рН приводит к дополнительному увеличению потока ионов водорода. Полученные при моделировании электродиализа солей, содержащих сильный и слабый катион, токовые зависимости потока ионов водорода через катионообменную мембрану качественно согласуются с экспериментальными данными работы [2].

Проведено математическое моделирование процесса электромембранного переноса катиона слабого электролита с учетом реакций гидролиза, характерных для таких катионов. С использованием численного метода конечных элементов получено решение соответствующей диффузионно-кинетической задачи электродиализа в потенциостатическом режиме. Проанализировано влияние реакций гидролиза на концентрационную поляризацию электромембранной системы и транспортные характеристики ионов.

Список использованной литературы

1. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. Electrodialysis of ammonium nitrate solution in intensive current regimes // International Journal of Electrochemical Science. 2016. Т. 11. № 11. С. 9057-9066.
2. Козадерова О.А., Нифталиев С.И., Ким К.Б. Перенос ионов при электродиализе нитрата аммония // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 416-422.
3. Buck R.P. Kinetics of bulk and interfacial ionic motion : microscopic bases and limits of the Nemst-Planck equation applied to membrane systems // J. Membr. Sci. 1984. V. 17. P. 1-62.
4. Higa M. Kira A. A new equation of ion flux in a membrane: inclusion of frictional force generated by the electric field // J. Phys. Chem. 1994. V. 98, Is. 25. P. 6339-6342.
5. Lakshminarayanaiah N. Transport phenomena in membranes. N.-Y. : Academic Press. 1969. 517 p.
6. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181-198.
7. Розин Л.А. Метод конечных элементов // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 4. С. 120-127.
8. Красников Г.Е., Нагорнов Н.В. Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics. М.: НИЯУ МИФИ. 2012. 184 с.

References

1. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. Electrodialysis of ammonium nitrate solution in intensive current regimes // International Journal of Electrochemical Science. 2016. Т. 11. № 11. С. 9057-9066.
2. Kozaderova O.A., Niftaliev S.I., Kim K.B. Ionic transport in electrodialysis of ammonium nitrate // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. Т. 54. № 4. С. 363-367.
3. Buck R.P. Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits of the Nemst-Planck equation applied to membrane systems // J. Membr. Sci. 1984. V. 17. P. 1-62.
4. Higa M. Kira A. A new equation of ion flux in a membrane: inclusion of frictional force generated by the electric field // J. Phys. Chem. 1994. V. 98, Is. 25. P. 6339-6342.
5. Lakshminarayanaiah N. Transport phenomena in membranes. N.-Y. : Academic Press. 1969. 517 p.
6. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181-198.
7. Rozin L.A. Metod konechnykh elementov // Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal. 2000. № 4. P. 120-127.
8. Krasnikov G.E., Nagornov N.V. Modelirovanie fizicheskikh protsessov s ispol'zovaniem paketa Comsol Multiphysics. M.: NIYaU MIFI. 2012. 184 p.

**СЕКЦИЯ «НАНОМАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССАХ»**

УДК 544.653.3+546.562+544.478
ББК 24.57

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЕРРИТА МЕДИ (II)

ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON THE REDUCED COPPER (II) FERRITE

Висурханова Я.А.^{1,2}, Иванова Н.М.¹, Соболева Е.А.¹, Абуляисова Л.К.², Минаев Б.Ф.³
Vissurkhanova Ya.A.^{1,2}, Ivanova N.M.¹, Soboleva Y.A.¹, Abulyaissova L.K.², Minaev B.F.³

¹Институт Органического Синтеза и Углекислотной Химии Республики Казахстан (Казахстан, г. Караганда)

¹Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of Kazakhstan Republic (Kazakhstan, Karaganda)

²Карагандинский Университет имени академика Е.А. Букетова (Казахстан, г. Караганда)

²Academician E. A. Buketov Karaganda University (Kazakhstan, Karaganda)

³Черкасский Национальный Университет им. Богдана Хмельницкого (Украина, г. Черкассы)

³Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy (Ukraine, Cherkasy)

Аннотация: По разработанной ранее методике синтеза феррита меди (II) с последующей термической обработкой при 500, 700 и 900°C и электрохимическим восстановлением получены Fe-Cu-композиции, проявляющие электрокаталитические свойства в электрогидрировании *p*-нитробензойной кислоты.

Abstract: Using the previously developed method for the synthesis of copper (II) ferrite with subsequent heat treatment at 500, 700 and 900°C and electrochemical reduction, Fe-Cu composites were produced, which exhibit electrocatalytic properties in the electrohydrogenation of *p*-nitrobenzoic acid.

Ключевые слова: феррит меди (II), электрохимическое восстановление, электрокаталитическое гидрирование, *p*-нитробензойная кислота, квантово-химические расчёты.

Key words: copper (II) ferrite, electrochemical reduction, electrocatalytic hydrogenation, *p*-nitrobenzoic acid, quantum-chemical calculations.

Ферриты переходных металлов MFe_2O_4 ($M = Cu, Co, Ni, Zn$) имеют различные области применения, в том числе, в качестве катализаторов в реакциях синтеза или распада органических соединений [1]. Их восстановлением (чаще всего, в потоках восстанавливающих газов) можно получить как отдельные металлы, так и железосодержащие сплавы, которые также используются в каталитических и электрокаталитических процессах. Термическое восстановление феррита меди (II) ($CuFe_2O_4$) с применением газовых смесей, как и другие переходные металлы, осуществляется ступенчато: на первой стадии восстанавливаются катионы меди: $3CuFe_2O_4 \rightarrow 3Cu + 2Fe_3O_4$, затем восстанавливается Fe_3O_4 . Поэтому можно получить каталитические системы, состоящие из Cu и Fe_3O_4 [2-4] или из обоих металлов Cu и Fe [5-7].

Выполненными нами исследованиями [8] была установлена возможность электрохимического восстановления $CuFe_2O_4$, приготовленного методом соосаждения и затем термически обработанного при 500, 700 и 900°C. Фазовые составы полученных после термической обработки (ТО) образцов феррита меди (II) представлены, в основном, кристаллическими фазами $CuFe_2O_4$, имеющего структуру шпинели (рисунок 1, 1а-3а). При этом размер частиц $CuFe_2O_4$ увеличивается с повышением температуры ТО: от 35-70 нм при 500°C до 100-140 нм при 900°C.

Фазовые составы образцов феррита меди, прошедших электрохимическое восстановление, определяются температурой их предварительного термолиза. Так, в образце $CuFe_2O_4$ (500°C) (рисунок 1, 1б) имеются кристаллические фазы восстановленной меди (Cu^0) и в малом количестве – восстановленного железа (Fe^0). Кроме этого, присутствуют кристаллические фазы Cu_2O , феррита меди (II) и магнетита (Fe_3O_4).

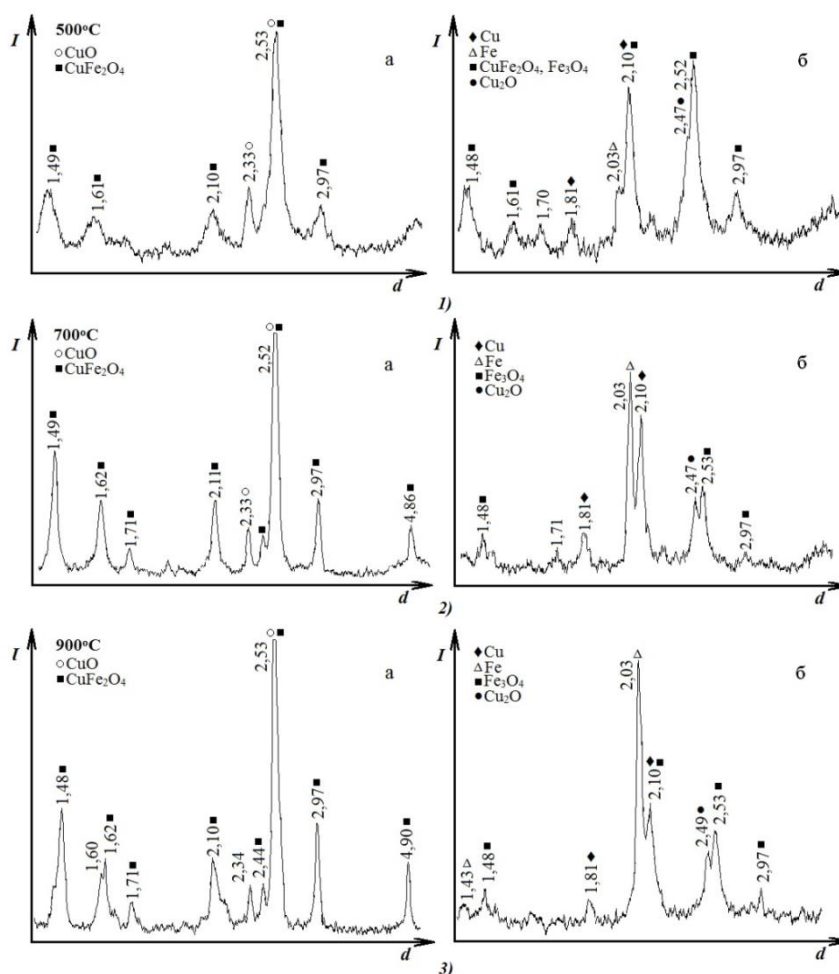


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CuFe_2O_4 до (а) и после (б) гидрирования АФ, обработанные при 500°C (1), 700°C (2) и 900°C (3) [8]

В образце CuFe_2O_4 (700°C) восстановленного железа становится немного больше, чем меди (согласно относительной высоте их основных пиков на рентгенограммах), при заметном снижении количества Fe_3O_4 (рисунок 1, 2б). В образце CuFe_2O_4 (900°C) содержание Fe^0 ещё больше возрастает (рисунок 1, 3б). Таким образом, в результате электрохимического восстановления феррита меди образуются Fe-Cu-компози́ты, обладающие магнитными свойствами, с различным содержанием обоих металлов. С помощью электронной микроскопии (микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU) в компози́тах, полученных после электрохимических экспериментов, было установлено формирование кристаллитов в виде гексагональных призм, состоящих из Cu и Fe (рисунок 2).

Fe-Cu-компози́ты после электрохимического восстановления были протестированы на проявление электрокаталитических свойств в электрогидрировании ацетофенона (АФ) [8]. Было показано, что практически все компози́ты обладают электрокаталитической активностью в этом процессе, повышая скорость гидрирования АФ в 2,5-6,4 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением.

В данной работе Fe-Cu-компози́ты, приготовленные по разработанным методикам синтеза, термического и электрохимического восстановления феррита меди (II), применены для активации катода в электрогидрировании *n*-нитробензойной кислоты (*n*-НБК).

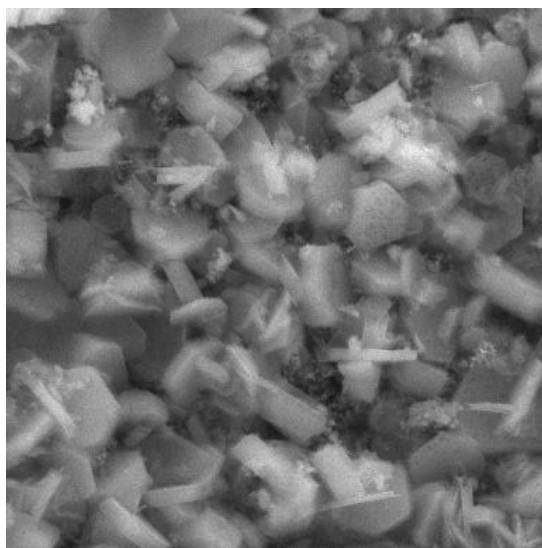


Рис. 2. Микроснимок CuFe₂O₄ (700°C) после гидрирования АФ

Основным продуктом гидрирования *n*-НБК является *n*-аминобензойная кислота, имеющая широкое применение в создании лекарственных препаратов (анестезин, новокаин, тетракаин и др.), в химической промышленности и др.

Описание методик синтеза образцов CuFe₂O₄, синтезированных без и в присутствии полимерного стабилизатора (поливинилового спирта (ПВС)), приведено в работе [8]. Электрохимическое восстановление приготовленных образцов CuFe₂O₄ и CuFe₂O₄ + ПВС и электрокаталитическое гидрирование *n*-НБК было проведено в диафрагменной ячейке в водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30°C. Образцы (массой 1 г) наносились на горизонтально расположенный Cu катод площадью 0,05 дм². Анодом служила Pt сетка. Исходная концентрация *n*-НБК составляла 0,066 моль/л. Полученные результаты собраны в таблице 1, в которой приведены такие характеристики, как τ – продолжительность электрохимического восстановления образцов феррита меди, V_{H_2} – объём поглощенного водорода в этом процессе; W – средняя скорость гидрирования *n*-НБК за период, равный $\alpha = 0,25$; η – коэффициент использования водорода при $\alpha = 0,25$ и α – степень превращения *n*-НБК.

Таблица 1. Результаты электрохимического восстановления образцов феррита меди (II) и электрокаталитического гидрирования *n*-НБК

Образцы феррита меди	Электрохимическое восстановление CuFe ₂ O ₄		Электрокаталитическое гидрирование <i>n</i> -НБК		
	τ , мин	V_{H_2} , мл	W , мл H ₂ /мин ($\alpha = 0,25$)	η , %	α , %
Cu-катод	0	0,0	3.7	36.1	63.9
CuFe ₂ O ₄ (500°C)	70	34.4	7.1	68.8	90.4
CuFe ₂ O ₄ (700°C)	140	195.0	9.0	88.9	83.6
CuFe ₂ O ₄ (900°C)	160	247.0	9.3	90.3	87.8
CuFe ₂ O ₄ + ПВС (500°C)	50	24.0	4.2	38.9	69.4
CuFe ₂ O ₄ + ПВС (700°C)	80	176.0	8.9	87.5	100.0
CuFe ₂ O ₄ + ПВС (900°C)	90	122.7	9.3	91.7	88.9

Представленные данные в таблице 1 подтверждают способность образцов CuFe₂O₄ к электрохимическому восстановлению в заданных условиях. В зависимости от температуры ТО, степень восстановления катионов металлов различная. Более полно, как это следует из значений объёмов поглощенного водорода, а также из рентгенограмм на рисунке 1,

восстанавливается образец CuFe_2O_4 (900°C). Образцы CuFe_2O_4 , синтезированные в 3% растворе ПВС и промытые дистиллированной водой, в ходе ТО подвергаются частичному восстановлению продуктами распада полимера. Поэтому в электрохимической ячейке продолжительность их восстановления и объёмы поглощенного водорода снижаются.

Композиты, сформированные в ходе электрохимического восстановления образцов CuFe_2O_4 и $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{ПВС}$ и содержащие частицы восстановленных металлов Fe^0 и Cu^0 , исследованы на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании *n*-НБК (таблица 1). На содержание восстановленных металлов в составах этих композитов оказывает влияние температура ТО, что для образцов CuFe_2O_4 подтверждают их рентгенограммы на рисунке 1, 1б-3б. Поэтому их электрокаталитическая активность в исследуемом процессе также оказалась разная. В композитах, полученных из образцов CuFe_2O_4 , термически обработанных при 500°C , в большем количестве присутствуют частицы восстановленной меди. И эти композиты оказались наименее электрокаталитически активными в электрогидрировании *n*-НБК, показав, в то же время, более высокую скорость процесса и степень превращения *n*-НБК, чем в её электрохимическом восстановлении на Cu -катоде. Наиболее высокая интенсификация исследуемого процесса происходит с использованием Fe-Cu -композитов, сформированных из образцов CuFe_2O_4 с термической обработкой при 900°C (таблица 1). Скорость гидрирования возрастает до 9,3 мл $\text{H}_2/\text{мин}$, степень превращения *n*-НБК при этом не превышает 89%. В составе этих образцов содержатся оба восстановленных металла, но в большем количестве присутствует железо (рисунок 1, 3б).

Таким образом, Fe-Cu -композиты, полученные на основе феррита меди (II) без и в присутствии ПВС и термически обработанные, дополнительно восстанавливаются в электрохимической системе и являются эффективными электрокатализаторами в синтезе органических соединений.

Следует отметить, что ферриты металлов являются объектами, широко исследуемыми не только экспериментально, но и с помощью методов вычислительной химии [9, 10].

Нами начато теоретическое квантово-химическое исследование систем, участвующих в рассматриваемых выше процессах. Представлялось интересным, например, исследовать формирование системы $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{ПВС}$. При постановке «твердотельной» задачи особенно остро встает вопрос выбора моделей и методов расчета. Обычно к моделированию соединений металлов применяется молекулярный, кластерный или периодический подход, а наиболее распространенным квантово-химическим методом для исследования переходных металлов является метод теории функционала плотности (ТФП).

На примере простейших систем (ионы и атомы меди (II), железа (III), молекулы Cu_2 , Fe_2) нами проведено тестирование квантово-химических методов HF, CCSD, MP2 и функционалов B3LYP, B3PW91, PBE при использовании базисных наборов 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и псевдопотенциала LanL2DZ (в рамках программы Gaussian) [11]. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными значениями потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону [12], а также межъядерных расстояний двухатомных молекул металлов [13], показало наилучшее согласие для методов HF/cc-pVTZ (медь), MP2/LanL2DZ, CCSD/LanL2DZ (медь, железо).

Микроструктура ПВС в основном состоит из фрагментов 1,3-диола и небольшого количества 1,2-диолов [14]. В связи с этим ПВС моделировали олигомерами, состоящими из двух и трех звеньев, как в виде 1,3-диола, так и 1,2-диола. Оптимизация структурных параметров выполнена методом функционала плотности B3LYP с базисом поляризационных и диффузных функций 6-31+G(d). Определены равновесные геометрические конфигурации мономера ПВС и возможных конформаций положения гидроксильной группы в димерах и тримерах. Согласно расчетам, оптимальным является расположение ОН-групп по одну сторону плоскости цепи, что находится в соответствии с РСА-структурой [15]. При этом атомы водорода ориентированы по направлению к соседним атомам кислорода с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи (рисунок 3).



Рис. 3. Минимальноэнергетические конформации модельных димера (а) и тримера (б) ПВС (метод В3LYP/6-31+G(d))

Наиболее энергетически выгодные (устойчивые) конформеры (1,3-диольные олигомеры) были использованы для построения модельных молекулярных комплексов: катион (атом, молекула) переходного металла и олигомер. Для определения оптимальных положений металла относительно олигомера рассчитывались энергии взаимодействия органической молекулы с ионами (атомы, молекулы) металлов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

Список использованной литературы

1. Kharisov B.I., Dias H.V.R., Kharisova O.V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis // Arabian J. Chem. 2019. Vol. 12. – P. 1234-1246.
2. Yang, Sh.-Ch., Su, W.-N., Lin, Sh. D., Rick, J., Cheng, J.-H. et al., Preparation of nano-sized Cu from a rod-like CuFe_2O_4 : Suitable for high performance catalytic applications // Appl. Catalysis B: Environmental. 2011. Vol. 106. P. 650-656.
3. Kameoka, S., Tanabe, T., Tsai, A.P., Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel CuFe_2O_4 // Appl. Catalysis A: General. 2010. Vol. 375. P. 163-171.
4. Lin, X., Zhang, Y., Yin, L., Chen, Ch., Li, D., Characterization and catalytic performance of copper-based WGS catalysts derived from copper ferrite // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 6424-6432.
5. Khedr, M.H., Farghali, A.A., Abdel-Khalek, A.A., Microstructure, kinetics and mechanisms of nano-crystalline CuFe_2O_4 reduction in flowing hydrogen at 300-600°C for the production of metallic nanowires // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 78. P. 1-6.
6. Shin, H.-Ch., Choi, S.-Ch., Jung, K.-D., Han, S.-H., Mechanism of M-Ferrites (M= Cu and Ni) in the CO_2 decomposition. Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1238-1242.
7. Shin, H.-Ch., Jung, K.-D., Han, S.-H., Kim, J.W. Decomposition of H_2O with M-Ferrite (M= Cu and Ni) for H_2 generation // J. Ceram. Process. Res. 2003. Vol. 4. P. 30-33.
8. Ivanova N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Muldakhmetov Z. Electrochemical Synthesis of Fe-Cu Composites Based on Copper (II) Ferrite and Their Electrocatalytic Properties // Russian Journal of Electrochemistry. 2020. Vol. 56, No. 7. P. 533-543.
9. Zuo X., Yang A., Vittoria C., Harris V.G. Computational study of copper ferrite (CuFe_2O_4) // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 99. P. 909-911.
10. El Maazouzi A., Masrouf R., Jabbar A., Hamedoun M. Computational study of inverse ferrite spinels // Chin. Phys. B. 2019. Vol. 28. P. 057504-057511.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 16, Revision A.03, Wallingford: CT, 2016.
12. Hotop H., Lineberger W.C. Binding Energies in Atomic Negative Ions: II // Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 731-750.
13. Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms // Chem. Revs. 1986. Vol. 86. P. 1049-1109.
14. Hallensleben M.L. Polyvinyl Compounds, Others. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 605-609.
15. Bunn C.V. Crystal Structure of Polyvinyl Alcohol // Nature. 1948. Vol. 161. P. 929-930.

УДК 546.561
ББК 24.1

**ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ ПУТЕМ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
CHEMICAL COPPERING OF COTTON FABRICS BY PHOTOCHEMICAL
ACTIVATION OF THE SURFACE**

М.С.Сатаев¹, Ш.Т. Кошкарбаева¹, Р.С. Абжалов¹, П.А. Абдуразова^{2*}
M.S.Sataev, S.T.Koshkarbaeva, R.S.Abzhalov, P.A.Abdurazova*

¹Южно-Казахстанский университет им. М.Ауезова (Шымкент, Казахстан)

¹M.Auezov South Kazakhstan University (Shymkent, Kazakhstan)

²Университет «Сырдария» (Жетысай, Казахстан)

²Syrdariya University (Zhetysai, Kazakhstan)

*abdurazova-p@mail.ru

Аннотация. Активирование поверхности хлопчатобумажных тканей перед проведением химического меднения предлагается проводить путем нанесения дисперсных частиц меди. Для этого использованы физико-химические процессы, протекающие в тонких слоях растворов хлорида меди под воздействием электромагнитных солнечных лучей видимого спектра. При этом первоначально хлориды меди взаимодействуют с целлюлозой, являющейся основным компонентом ткани, и образуют однохлористую медь. Показано что это взаимодействие стимулируется солнечными лучами. После этого ткань смачивают раствором аскорбиновой кислоты и опять подвергают воздействию солнечных лучей. Под действием фотонов солнечного излучения электроны в полупроводнике приобретают дополнительную энергию и восстанавливают медь до элементного состояния, а образующиеся при этом вакансии заполняются электронами за счет окисления аскорбиновой кислоты. В результате этих процессов на поверхности ткани образуется пленка, содержащая частицы меди, способные катализировать химическое меднение.

Abstract. Activation of the surface of cotton fabrics before chemical coppering is proposed to be carried out by applying dispersed copper particles. For this purpose, physicochemical processes occurring in thin layers of copper chloride solutions under the influence of electromagnetic solar rays of the visible spectrum are used. At the same time, copper chlorides initially interact with cellulose, which is the main component of the fabric, and form copper monochloride. It is shown that this interaction is stimulated by the sun's rays. After that, the fabric is moistened with a solution of ascorbic acid and again exposed to sunlight. Under the action of photons of solar radiation, the electrons in the semiconductor acquire additional energy and restore copper to the elemental state, and the vacancies formed in this case are filled with electrons due to the oxidation of ascorbic acid. As a result of these processes, a film is formed on the surface of the fabric containing copper particles that can catalyze chemical copper plating.

Ключевые слова: хлопчатобумажная ткань, фотохимический процесс, хлорид меди, однохлористая медь, активация, химическое меднение.

Keywords: cotton fabric, photochemical process, copper chloride, copper monochloride, activation, chemical copper plating.

Введение

В последние годы широкое признание получило использование меди в качестве меры профилактики распространения бактерий. Среди антимикробных свойств меди следует отметить ее свойство эффективно инактивировать метициллин-устойчивого штамма стафилококка золотистого, известного как «супермикроб» MRSA [1] и вирус гриппа А, в т.ч. подтип H1N1, получивший название «свиной грипп» [2].

Области применения тканей, содержащих покрытия меди, а также некоторых его соединений, постоянно расширяются [3-6]. Такие ткани предлагается использовать для изготовления медицинских средств, различных видов военного обмундирования, спортивной одежды, белья, чехлов для вооружений, предохраняющие их от разного рода микроорганизмов. В России широко рекламируется компания «Центр современных социальных технологий СОЦТЕХ», которая предлагает продукцию более 100 наименований из медьсодержащей пряжи под общим брендом «Магия Меди» [6].

Актуальным является также применение диэлектрических материалов содержащих медные покрытия для защиты от электромагнитных излучений. Отмечается более высокая защитная способность от электромагнитного излучения слоя химически осажденной меди по сравнению с химическим никелем [7]. В работах [8,9] приведены технологические параметры фотохимического получения пленок металлов подгруппы меди на текстильных материалах. Отсюда следует, что получение металлических покрытий меди, с использованием фотохимических методов технологически осуществимо, но требует дополнительных разработок.

Методика эксперимента

Для исследований использовалась хлопчатобумажная марлевая ткань (артикул АА010278), широко используемая в медицинских целях. Такие ткани на 97-98% состоят из целлюлозы. Для получения металлических покрытий предлагается использование в технологии физико-химических процессов протекающих в тонких слоях растворов электролитов под воздействием солнечного света. Под солнечным светом часто подразумевают видимые солнечные лучи, имеющие длину волны от 400 до 700 нм. Плотность потока энергии солнечного излучения достигающая поверхности земли доходит до 1,4 кВт/м². Световые волны могут проникать и через твердые тела, но при этом их интенсивность уменьшается [10]. Поэтому основные исследования процесса проводили в лабораторном помещении, где поддерживалась температура 25-30°C. Солнечные лучи проникающие через оконные стекла имели плотность потока 1200-1300 Вт/м². Для определения электропроводности получаемых пленок использовали тестер для измерения сопротивления DT-830B. При этом щупы тестера располагали на расстоянии 1 см друг от друга и находили среднее от 5 замеров.

Изучение структуры и состава пленок и покрытий проводили на растровом электронном микроскопе ISM-6490-LV (JEOL, Япония). Прибор позволяет получить электронное изображение частиц размером в десятки нанометров, элементный состав и процентное содержание элементов в поверхностных слоях пленки. При протекании фотохимической реакции на поверхности ткани происходит образование пленка черного цвета, характерной для мелкодисперсных частиц металлов полученных химическим восстановлением.

Предварительная подготовка образца ткани проводилась путем обезжиривания в этиловом спирте (10 минут) и промывке дистиллированной водой. Проведение процесса заключалось в смачивании ткани путем окунания на несколько минут в раствор CuCl₂, при этом на поверхности ткани, использованной в данной работе, образуется сорбционный слой содержащий 0,5 мл/дм² этого раствора. Затем эту ткань высушивали при воздействии солнечных лучей. При этом происходит следующее качественное изменение поверхностной пленки: CuCl₂ → CuCl → Cu. Дисперсные частицы меди придают пленке черный цвет. Причем интенсивность черного цвета пленки зависит от концентрации исходного раствора CuCl₂. Следовательно, степень почернения пленки можно использовать как индикатор, характеризующий содержание восстановленных частиц металла в пленке. Количественные характеристики интенсивности черных пленок образцов можно определить при помощи компьютера изменяя яркость в окне работа с рисунком [11].

Результаты и обсуждение

При воздействии солнечного излучения на поверхности ткани, предварительно смоченной раствором CuCl₂, происходят следующие процессы:

- испарение воды из раствора в поверхностном слое на ткани, приводящее к повышению концентрации хлорида меди;
- взаимодействие двуххлористой меди с целлюлозой с образованием однохлористой меди (бинарного полупроводника);
- фотохимическая реакция с образованием элементной меди;

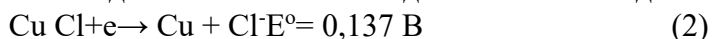
- полное высыхание поверхностного водного слоя, приводящее к прекращению фотохимической реакции

Образование полупроводникового слоя хлорида одновалентной меди происходит вследствие взаимодействия CuCl_2 с целлюлозой.



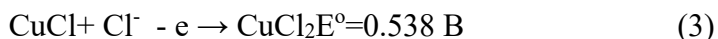
где R - элементарное звено целлюлозы.

Хлорид одновалентной меди является бинарным полупроводником, поэтому при воздействии фотонов электромагнитных лучей солнечного света часть электронов переходят в зону проводимости и приобретают способность для восстановления одновалентной меди



где E° - стандартный потенциал электрохимической реакции

После этого в полупроводнике остаются вакансии, донорами электронов для которых могут только CuCl и молекула воды. Если учесть, что окисление молекул воды при pH менее 7 требует потенциала более чем 0,8 В, то предпочтительными донорами электронов будут молекулы CuCl .



Электродвижущая сила реакции 2 и 3 составляет -0,401 В. Следовательно дополнительная энергия получаемая от солнечных лучей должна обеспечивать реальное напряжение в системе превышающую эту величину. В таком случае будет протекать фотохимическая реакция.



Причем CuCl_2 , при высыхании поверхностной пленки, кристаллизуется и теряет свою активность, что является дополнительным фактором способствующим протеканию реакции 4. Образующиеся при этом частицы элементной меди придают пленке черный цвет характерный для металлов, полученных из растворов солей при помощи различных восстановителей.

Степень почернения поверхности ткани зависит от интенсивности солнечного излучения и концентрации хлорида меди, в котором была смочена ткань. Причем чернеет не только сторона обращенная к солнечному излучению но и противоположная сторона. При этом степень почернения обратной стороны всегда ниже, чем передней стороны (рисунок 1). Это связано с проницаемостью электромагнитных солнечных лучей через эти материалы. Световые волны могут проникать и через некоторые твердые тела, но при этом их интенсивность уменьшается, а при достаточной толщине материалов черного цвета проницаемость становится равной нулю.

Так, если часть поверхности ткани экранировать черной шайбой (толщиной 2мм), то под шайбой цвет ткани не изменялся. После промывки ткани элементный состав этих участков соответствовал исходному составу. Это показывает, что реакция 1 стимулируется электромагнитными солнечными лучами и при их отсутствии не протекает. Кроме того, при отсутствии полупроводниковой пленки однохлористой меди соответственно не будут протекать и фотохимические реакции 2,3,4.



Рис. 1. Фотохимические пленки на образцах ткани со стороны, обращенной к солнечному излучению (а) и с противоположной стороны (б).

Зависимость степени черноты ткани от концентрация CuCl_2 в растворе, использованном для создания сорбционного слоя показана на рисунке 2.

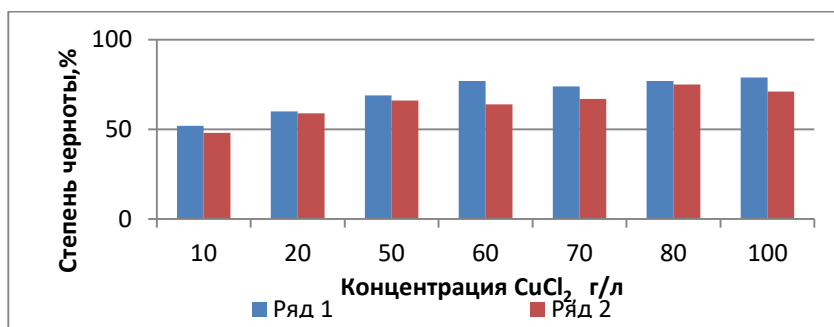
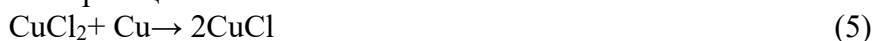


Рис. 2. Влияние концентрация CuCl_2 в растворе, использованном для создания сорбционного слоя на степень черноты ткани после фотохимических процессов: Ряд 1 – лицевая сторона ткани; Ряд 2 – обратная сторона ткани.

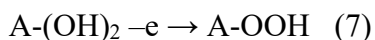
Как видно из рисунка степень черноты лицевой стороны, которая подвергалась прямому воздействию солнечных лучей, при всех концентрациях выше степени черноты исходя из изменения плотности потока лучей при проникновении через толщу ткани. Так при этом плотность потока лучей изменялась довольно значительно: от 1305 до 351 Вт/м². Это свидетельствует о том, что на степень перехода $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$ оказывают влияние и другие факторы, например, продолжительность высыхания поверхностной пленки.

Кроме того из рисунка следует, что концентрации более 60 г/л перестают влиять на степень черноты образующейся пленки. Это позволяет считать данную концентрацию оптимальной для данной ткани. Дальнейшее повышение концентрации CuCl_2 приводит лишь к увеличению его содержания в промывочных растворах.

Таким образом, при воздействии солнечных лучей на поверхностный слой хлорида меди образуются пленки, состоящие из частиц меди и CuCl_2 . Эта система устойчива лишь в отсутствие воды, так как в присутствии воды протекает термодинамически более вероятная обратная реакция.

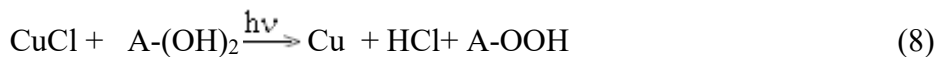


Это делает невозможным дальнейшую обработку ткани водными растворами. Образование CuCl_2 связано с протеканием реакции (3), поэтому необходимо в реакционную среду добавить реагент, который имел бы более высокую донорную способность, чем однохлористая медь. Наши эксперименты показали что таким восстановителем является аскорбиновая кислота, которая при этом окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты. Действительно, эксперименты показали, что на ткани смоченной раствором CuCl_2 - 60 г/л, А-(ОН)₂ - 80 г/л и высушенной в темноте никаких следов химических превращении не обнаруживаются. В то же время эти образцы, высушенные при воздействии солнечных лучей, покрываются пленкой черного цвета, характерной для дисперсных частиц металла. При этом, если отдельные участки экранировать от солнечных лучей полимерными шайбами, то эти участки остаются без изменений. Следовательно, под воздействием солнечных лучей аскорбиновая кислота активизируется и способствует переходу $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$. При этом вместо реакции 3 будет протекать реакция.



где А не изменяющаяся часть аскорбиновой кислоты

А общая фотохимическая реакция будет иметь вид



$\text{A}-(\text{OH})_2$ и $\text{A}-\text{OON}$ легко удаляются при промывке. Следовательно, $\text{A}-(\text{OH})_2$ предотвращая образование CuCl_2 , способствует сохранению на поверхности ткани пленки содержащей частицы элементной меди. Эквивалентное соотношение $\text{CuCl}_2:\text{A}-(\text{OH})_2 = 1:1$, обеспечивало максимальную степень черноты поверхности ткани.

Таким образом, на поверхности диэлектрика остается пленка, содержащая элементную медь в виде шаровидных частиц диаметром 100-200 нм (рисунок 3). Эта пленка может быть использована в качестве активатора химического меднения.

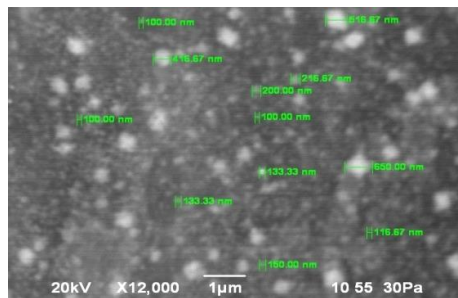


Рис. 3. Структура пленок меди полученных фотохимическим методом

С учетом такого механизма процесс получения электропроводной пленки меди проводили следующим образом. Исходную ткань (рисунок 4,а) смачивали в растворе CuCl_2 и после высыхания ткани на ее поверхности оставалась пленка черного цвета. Затем образец промывали дистиллированной водой. При этом происходила отмывка от избытка CuCl_2 и побочного продукта реакции (1) – HCl . Промытая ткань содержала только однохлористую медь. Этот образец опускали в раствор $\text{A}-(\text{OH})_2$ (80 г/л) и подвергали повторному воздействию солнечных лучей. При этом опять образовывалась черная пленка, которую можно отмыть от соединений $\text{A}-\text{OON}$ и избытка $\text{A}-(\text{OH})_2$. Такая пленка содержит частицы элементной меди, являющихся катализаторами химического меднения (рисунок 4,б). Последующее химическое меднение проводили в растворе состава в г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 20, NaOH до $\text{pH}=12,5$, формалин - 15. Процесс вели при комнатной температуре до прекращения газовой выделении (около 2-х часов). При этом получено покрытие коричневого цвета (рисунок 4, в), обладающее присущим для металлов электропроводностью.

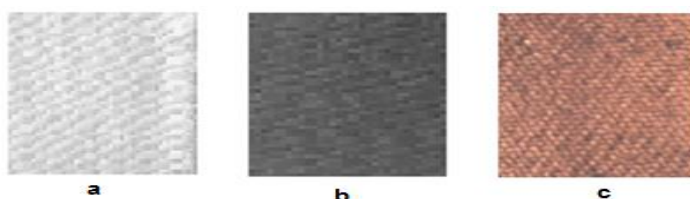


Рисунок 4. Изменения внешнего вида образца ткани при отдельных стадиях химического меднения: а - исходный образец; б – образец после нанесения каталитически активных частиц меди; в – образец после нанесения химической меди.

Выводы

При воздействии солнечных лучей на хлопчатобумажную ткань смоченную раствором CuCl_2 первоначально вследствие взаимодействия хлорида с целлюлозой составляющей основу ткани образуется хлорид одновалентной меди. Это соединение меди является бинарным полупроводником и в дальнейшем под действием солнечных лучей протекает фотохимическая реакция образования элементной меди, а для обеспечения электронами образующихся при этом вакансий, ткань дополнительно смачивают раствором аскорбиновой кислоты. В результате этих процессов на ткани образуется пленка, содержащая дисперсные частицы меди. Такая пленка может служить катализатором химического меднения.

Благодарность

Работа финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08956891).

Список использованной литературы:

1. U.S. Environmental Protection Agency [Electronic resource] // EPA Registers Copper Surfaces for Residual Use. URL: <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/copper-alloy-products.htm> (date of request: 01.01.2021).
2. Copper Tube [Electronic resource] // URL: <http://www.coppertube.ru> (date of request: 01.01.2021).
3. Lansdown A. B.G. Silver in Healthcare: Its Antimicrobial Efficacy and Safety in Use. – London: Royal Society of Chemistry, 2010. – p. 159.
4. Anita S., Ramachandran T., Rajendran R., Koushik C.V., Mahalakshmi M. A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric // Textile Research Journal. – 2011. – 81(10). – P. 1081-1088
5. Satayev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Tasboltaeva A.B. Metallization of the products of textile production // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2015. – 348 (№6). – P.102-104.
6. URL: <http://go.mail.ru/redir?src=43dec4&via>.
7. URL: [https://mash-xxl.info/info/270954/8.Abdurazova P.A., Nazarbek U.B., Bolysbek A.A., Sarypbekova N.K., Kenzhibayeva G.S., Kambarova G.A., Sataev M.S., Koshkarbaeva Sh.T., Tleuova A.B., Perni S., Prokopovich P. Preparation of photochemical coatings of metal films \(copper, silver and gold\) on dielectric surfaces and studying their antimicrobial properties // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017.- Vol. 532. – P. 63-65.](https://mash-xxl.info/info/270954/8.Abdurazova P.A., Nazarbek U.B., Bolysbek A.A., Sarypbekova N.K., Kenzhibayeva G.S., Kambarova G.A., Sataev M.S., Koshkarbaeva Sh.T., Tleuova A.B., Perni S., Prokopovich P. Preparation of photochemical coatings of metal films (copper, silver and gold) on dielectric surfaces and studying their antimicrobial properties // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017.- Vol. 532. – P. 63-65.)
9. Sataev M.S., Koshkarbayeva S.T., Abdurazova P.A., Abzhalov R.S., Nazarbek U.B., Issaeva R.A. Photochemical Method of Depositing Silver Films on the Surface Cotton Fabrics // Oriental Journal of Chemistry. – 2018. – 34(6). – P.2755-2761
10. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5126.html>
11. URL: <https://copyright.kazpatent.kz> Свидетельство № 4911 от 14 августа 2019 года

Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии: материалы II-ой Международной конференции 27–29 октября 2021 года. - Тамбов, Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2021. – 364 с.

ISBN 978-5-6046669-2-0

© Тамбовский государственный технический университет, 2021

© Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, 2021

© Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, 2021

ISBN 978-5-6046669-2-0

Научное издание

**«Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии»,
посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки
и техники РФ В.И. Вигдоровича**

*Материалы
II-я Международная конференция
27–29 октября 2021 года*

**Издательство ИП Чеснокова А.В.
392020, г. Тамбов, ул. О. Кошевого 14. Тел. (4752) 53-60-84.**

Подписано в печать 14.10.2021 г. Формат 60x90/16.
Объем – 20,5 усл. печ. л. Тираж 200 экз. Заказ № 489.

