Тамбовский государственный технический университет
Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
Управление по охране окружающей среды и природопользованию Тамбовской области

Международная конференция

«Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии»,

посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича

23–25 октября 2019 года

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Тамбов 2019

Сборник подготовлен по материалам, предоставленным авторами в электронном виде, и сохраняет авторскую редакцию.

«Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты коррозии»: материалы Международной конференции: 23 - 25 октября 2019 года. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019. – 456 с.

ISBN 978-5-905724-91-6

© Авторы публикаций, 2019
© ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2019
© Оформление Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019

ISBN 978-5-905724-91-6

Tambov State Technical University
All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products,
Derzhavin Tambov State University
Department of Environmental Protection and Nature Management
Tambov region

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

23–25 October 2019

CONFERENCE MATERIALS

Tambov 2019

Владимир Ильич Вигдорович

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета
Академик РАН А.И. Завражнов

Программный комитет:

Академик РАН Ю.А. Лачуга	**(г. Москва, Россия)**
Академик РАН В.М. Бузник	**(г. Москва, Россия)**
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. Шеин	**(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)**
Viktor Neuwirth	**(Düsseldorf, Germany)**
Д.х.н. В.А. Шапошник	**(г. Воронеж, Россия)**
К.х.н. Н.А. Поляков	**(г. Москва, Россия)**
Д.х.н. Л.Е. Цыганкова	**(г. Тамбов, Россия)**
К.т.н. В.Ю. Богомолов	**(г. Тамбов, Россия)**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета
С.И. Лазарев, д.т.н., проф. (Тамбов, Россия)

Заместитель председателя организационного комитета
Л.Е. Цыганкова, д.х.н., проф. (Тамбов, Россия)

Ученый секретарь
к.т.н. И.В. Хорохорина (Тамбов, Россия)

Ответственный секретарь
к.т.н. К.В. Шестаков (Тамбов, Россия)

Состав организационного комитета:

С.А. Вязовов, к.т.н., доцент (ТГТУ, г. Тамбов)
О.А. Абоносимов, д.т.н., доцент (ТГТУ, г. Тамбов)
С.В. Ковалев, 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)
А.А. Лавренченко, к.т.н. (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 ... 13

Цыганкова Л.Е. НАУЧНАЯ И ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА ПРОФЕССОРА, ЗАСЛУЖЕННОГО ДЕЯТЕЛЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ РФ В.И. ВИГДОРОВИЧА: ДОСТИЖЕНИЯ, ВЕКТОР РАЗВИТИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ... 14

Решетников С.М., Борисова Е.М. В.И. ВИГДОРОВИЧ И РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ... 27

A. Groysman ELECTROCHEMISTRY, CORROSION, ECOLOGY: 220 YEARS TOGETHER ... 32

M. Vigdorowitsch TO THE MATHEMATICAL THEORY OF THE TEMKIN ADSORPTION FUNCTION ... 34

Кузнецов Ю.И. ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ УЛЬТРАТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ... 41

J. Abel ELECTRICAL CONDUCTIVITY DEGRADATON OF METAL-CERAMIC COMPOSITES ... 46

Yu. M. Volfkovich CAPACITIVE DEIONIZATION OF WATER (REVIEW) ... 51

Баешов А.Б., Баешова А.К., Кадирбаева А.С., Жылысбаева А.Н ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕМЕННОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ТИТАНА ... 55

Введенский А.В., Грушевская С.Н., Муртазин М.М., Нестерова М.Ю. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА СПЛАВАХ AG-ZN ... 60

Баешова А.К., Баешов А.Б., Жумабай Ф.М., Коныратбай А.М. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА С БИПОЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ ДЛЯ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИИ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА ... 65

Бережная А.Г., Гапон А.А., Чернявина В.В., Астахова Л.М. ИНГИБИРОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ... 70

Шеин А.Б., Меньшиков И.А. ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ В КИСЛЫХ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ «СОЛИНГ» ... 75

Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э., Панова А.В., Юрасова Е.Н. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$ ... 79

Реформатская И.И., Бегишев И.Р., Ащеулова И.И. ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗЕРВУАРОВ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ КАК СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ИХ САМОВОЗГОРАНИЯ ... 84

Шапошник В.А. ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ... 89

Секция «Антикоррозионная защита металлов и сплавов» ... 91

Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Кузнецов Д.С., Андреев Н.Н. ПАРОФАЗНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ С НИЗКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПАРА ... 92

Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А., Стрельникова К.О., Федотова А.И. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ОБЪЕКТОВ ДОБЫЧИ ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ АГРЕССИВНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ... 96

Моисеева Л.С., Макаров А.П. О ПРИМЕНЕНИИ ВОДОРОДНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ НИГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ ... 103

Князева Л.Г., Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Урядников А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ 108

Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Казанский Л.П. ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА АЛКИЛФОСФОНАТАМИ В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ 113

Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П., Андреева Н.П. ПАССИВАЦИЯ МЕДИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ 119

Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. ЗАЩИТА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ГИДРОФОБНЫМИ ПЛЕНКАМИ ИНГИБИТОРОВ 123

Гончарова О.А. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПАРОФАЗНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ 127

Таныгина Е.Д., Дорохов А.В. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОЙ ГРУППЫ ПАВ НА ЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ АЛКАНОВ 131

Шеин А.Б., Пантелеева В.В., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е. АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА НА МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ 137

Федотова А.И., Вагапов Р.К., Стрельникова К.О. КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ CO_2 142

Джумиева А.С., Соловьева Н.Д. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКОЙ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ 147

Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. АДСОРБЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ 151

Щербина Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ОСАЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ 156

Урядникова М.Н., Урядников А.А., Родионова Л.Д., Патронова Е.В. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА ИНКОРГАЗ-21Т-А В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА 159

Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Дубинина М.Ю. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ 163

Губашева А.М., Петрашев А.И. АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ТУКОРАЗБРАСЫВАЮЩИХ МАШИН 167

Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю., Чиркунов А.А. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАГНИЯ СОЛЯМИ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 172

Панова А.В., Андреева Т.Э., Авдеев Я.Г. ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ Fe(III) 176

Сергиенко А.С., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЦИНКА АЛКИЛФОСФОНАТАМИ И КОМПОЗИЦИЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ 181

Цыганкова Л.Е., Альшика Н., Али М.К. ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА 185

Шель Е.Ю., Шель Н.В. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ПОСРЕДСТВОМ ГИДРОФОБНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ 191

Шель Н.В. ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И МЕДИ ОТ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЯМИ НА МАСЛЯНОЙ ОСНОВЕ В АТМОСФЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ SO_2. 196

Адудин И.А., Шишкин А.А., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 202

Ананьев А.А., Бернацкий П.Н., Зарапина И.В., Осетров А.Ю. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ЭМУЛЬГИНА В ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЛАХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРЕ ОКСИДА СЕРЫ IV И РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ 205

Андреева Т.Э., Панова А.В., Авдеев Я.Г. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)–Fe(II)$ 209

Бернацкий П.Н., Зарапина И.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МАСЛЯНОЙ ОСНОВЕ С ДОБАВКАМИ ПРИСАДКИ ЭМУЛЬГИН ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА СЕРЫ (IV) 214

Борисова Е.М., Бакиева О.Р., Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ 218

Карташов Д.В., Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Бернацкий П.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СТАЛИ СОСТАВАМИ НА БАЗЕ ОТРАБОТАВШИХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ 223

Ковалюк Е.Н., Горевая М.А. КОМПЛЕКСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙНА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ 227

Ковалюк Е.Н., Лобанова Н.А. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ ОКСАЗОЛИДИН-2-ОНАМИ 232

Сергеев С.М., Ченцова Е.В. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ НА ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ 235

Урядников А.А., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Курьято Н.А., Жерновников Д.Н. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР В СРЕДАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CO_2, NH_3, H_2S 239

Хижняков В.И., Негодин А.В. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА И НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛИ 17ГС В СКВОЗНЫХ ДЕФЕКТАХ И ПОД ОТСЛОИВШЕЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ 245

Шагова Д.О., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. АДГЕЗИОННЫЕ ТИТАН-, ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ADHESIVE TITANIUM-ZIRCONIUM-CONTAINING COATINGS 249

Сидоренко Е.Н., Шпанько С.П. СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ 253

Полынский И.В., Полынская М.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ 258

Чирков Ю.А., Болдырев А.В., Наумкин П.В., Вакуленко М.И., Иванова О.И., Суетинов А.В., Николенко И.Н. ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ И ТРУБОПРОВОДОВ ДОБЫЧИ ГАЗА И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ШЕЛЬФЕ 263

Шевцов Д.С., Зарцын И.Д., Комарова Е.С. МОНИТОРИНГ КОРРОЗИОННОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ 264

Секция «Наноматериалы и композиты в электрохимических процессах» 269

Князева Л.Г., Завражнов А.И. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ 270

Чернявина В.В., Бережная А.Г., Тененика О.О. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ 275

Дьяков И.А. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТАУНИТ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ 280

Молодкина Е.Б., Высоцкий В.В. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОНОВОГО РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ 285

Марыгина Ю.И., Протасова И.В., Калужина С.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ NaOH 288

Беркетов В.П. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА 293

Деревянных П.Н., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А., Василенко О.А. ОЧИСТКА ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ПОСЛЕ СВЕРЛЕНИЯ 295

Корнев А.Ю., Бусин И.В., Нагорнов С.А., Ликсутина А.П., Мещерякова Ю.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ 299

Татосян Г.К., Коршак Ю.В. ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АНИЛИНА 304

Секция «Теоретические и прикладные вопросы электрохимии» 306

Габов А.Л., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Надольский Д.С. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОСЛЕ ИПД В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА 307

Баешова А.К, Молайган С., Баешов А.Б. ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЯ С ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ 312

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Зорин Р.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ В ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ 317

Попова А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК НА D-МЕТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 321

Бережная А.Г., Чернявина В.В., Буркальцева Е.В. ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ТОКООТВОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ 323

Морозова Н.Б., Введенский А.В., Волкова Э.О., Скрынников А.А. ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ Pd-Pb В КИСЛЫХ СРЕДАХ 327

Попова А.А., Беданоков Р.А. О ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАССИВАЦИИ, ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОТЕНЦИАЛОВ ПЛОСКИХ ЗОН ДЛЯ D-МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ 332

Крутских В.М, Жуликов В.В., Алиев А.Д. ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Re-P И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 334

Миронова А.А., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Фрушар Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА 339

Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б., Руднев А.В. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ 343

Цыганкова Л.Е., Костякова А.А., Альшика Н. БИОСТАТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИМ БАКТЕРИЯМ 347

Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б. ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ СЛОЕВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ PT(111) ИЗ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРА СОСТАВА ХОЛИНХЛОРИД/МОЧЕВИНА (1:2) 352

Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б., Руднев А.В. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ 356

Попова А.А. ПАРАМЕТРЫ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ D-МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ 361

Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Курьято Н.А. ОБ АДСОРБЦИОННОЙ ПАССИВАЦИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОД ПЛЕНКОЙ МАСЛЯНОЙ КОМПОЗИЦИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ 363

Беданоков Р.А. УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ С АНОМАЛЬНЫМ МАГНИТНЫМ МОМЕНТОМ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ 368

Беданоков Р.А. СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСА ТОКА В ВОЛНОВОЙ ЗОНЕ, СОЗДАВАЕМОГО ЗАРЯДОМ, ВЫТЕКАЮЩИМ ИЗ НАЧАЛА КООРДИНАТ, С РАЗНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ 371

Донских А.И.,Григорян Н.С.,Абрашов А.А.,Ваграмян Т.А., Щербина Е.А.,Василенко О.А. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ К НАНЕСЕНИЮ ФОТОРЕЗИСТА 373

Кухтин П.А., Протасова И.В., Марыгина Ю.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА Ni,Zn-СПЛАВА, ОСАЖДЕННОГО ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА 375

Рычкова Е.Б., Бобринская Е.В., Кулешова Н.Е., Введенский А.В. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИОНА СЕРИНА НА Pt И ОРТА ЭЛЕКТРОДАХ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ 379

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Хисамутдинова А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ 384

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Хисамутдинова А.А. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ КОБАЛЬТА В КИСЛЫХ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ 388

Глухов В.Г., Поляков Н.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И. ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ С ПРИМЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ 392

Ботрякова И.Г., Алиев А.Д., Поляков Н.А. СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ 394

Поляков Н.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ Cr (III) 396

Данилова Г.Н., Горелова Е.И., Горелов И.С. ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА 400

Секция «Экологические аспекты исследований»..... 404

Остриков В.В., Вязинкин В.С., Забродская А.В., Жерновников Д.Н. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ИХ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ..... 405

Алехина О.В. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОРБЦИИ ГЛАУКОНИТОМ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ..... 408

Князева Л.Г., Прохоренков В.Д. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ КОНСЕРВАЦИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ..... 413

Нагорнов С.А., Корнев А.Ю., Ликсутина А.П, Бусин И.В., Мещерякова Ю.В. СНИЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОТОПЛИВА..... 418

Секция «Мембранные технологии»..... 423

Абоносимов О.А., Акулинчев А.М., Котенев С.И., Левин А.А., Хохлов П.А., Мамонтов А.С. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОЧИСТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 424

Шестаков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Левин А.А., Гончаров И.А., Мамонтов А.С. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ..... 429

Котенев С.И., Абоносимов О.А., Холодилин В.Н., Левин А.А., Мамонтов А.С., Абоносимов Д.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ..... 434

Козадерова О.А., Нифталиев С.И., Ким К.Б. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАКА ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ..... 439

Лазарев С.И., Рыжкин В.Ю., Коновалов Д.Н., Ковалев С.В., Мамонтов А.С. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ..... 443

Рыжкин В.Ю., Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Мамонтов А.С., Пепе Л. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОФИЛЬТРАЦИИ, НАНОФИЛЬТРАЦИИ И ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ..... 447

Фомина Л.В., Малахова Е.А., Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Безносюк С.А., Фомин А.С., Раскулова Т.В. ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ..... 451

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 620.193:541.16:541.13

НАУЧНАЯ И ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА ПРОФЕССОРА, ЗАСЛУЖЕННОГО ДЕЯТЕЛЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ РФ В.И. ВИГДОРОВИЧА: ДОСТИЖЕНИЯ, ВЕКТОР РАЗВИТИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ

SCIENTIFIC AND PEDAGOGICAL SCHOOL OF A PROFESSOR, HONORABLE MAN OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE RUSSIAN FEDERATION V.I. VIGDOROVICH: ACHIEVEMENTS, DEVELOPMENT VECTOR, PROSPECTS

Цыганкова Л.Е.
L.E. Tsygankova

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
G.R. Derzhavin Tambov State University

Аннотация. Прослежено развитие научных направлений под руководством В.И. Вигдоровича. Кратко проанализированы достижения в направлениях «Электрохимия и коррозия металлов в неводных средах», «Научные основы создания малокомпонентных антикоррозионных консервационных материалов на масляной основе», «Механизм электродных процессов, протекающих под пленками масляных композиций», «Концепция универсализма ингибиторов коррозии металлов», «Исследования сорбционной способности глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области», «Исследования в области наноматериалов и нанотехнологий», «Защита металлов летучими ингибиторами коррозии в условиях повышенной влажности в присутствии стимуляторов коррозии CO_2, NH_3, H_2S». Охарактеризована педагогическая школа и общественная деятельность В.И. Вигдоровича, издание монографий и учебных пособий, патентная деятельность, руководство диссертационным советом.
Ключевые слова: научные направления, электрохимия, коррозия, консервационные материалы, ингибиторы, универсализм, электродные процессы, глауконит, адсорбция, наноматериалы, летучие ингибиторы, монографии.

Abstract. The development of scientific fields under the leadership of V.I. Vigdorovich is considered. The achievements in the areas of "Electrochemistry and corrosion of metals in non-aqueous media", "Scientific basis for the creation of low-component oil-based anti-corrosion preservation materials", "The mechanism of electrode processes under the oil composition films", “The concept of universalism of metal corrosion inhibitors”, “Research on the sorption ability of Bondar deposit glauconite in the Tambov Region”, “Research in the field of nanomaterials and nanotechnologies”, “Protection of metals by volatile corrosion inhibitors in conditions of high humidity in the presence of corrosion stimulants CO_2, NH_3, H_2S» are briefly analyzed. The pedagogical school and social activity of V.I. Vigdorovich, publication of monographs and textbooks, patent activity, management of the dissertation council is described.
Keywords: scientific fields, electrochemistry, corrosion, conservation materials, inhibitors, universalism, electrode processes, glauconite, adsorption, nanomaterials, volatile inhibitors, monographs.

В 1967 г., с переездом из Воронежа молодого кандидата хим. наук В.И. Вигдоровича, в Тамбовском госуниверситете им. Г.Р. Державина (до декабря 1994 г. – педагогический институт) под его руководством начались коррозионно-электрохимические исследования. Они базировались на идеях и результатах, полученных школой академика Я.М. Колотыркина и заложивших основы теории электрохимической коррозии металлов [1, 2].

Быстро, с активной поддержкой ректора Тамбовского педагогического института, под руководством Владимира Ильича была создана и хорошо оборудована научно-исследовательская лаборатория при кафедре неорганической и физической химии для изучения проблем коррозии и электрохимии металлов в неводных средах. Стало развиваться соответствующее научное направление. В активную научную работу были вовлечены преподаватели кафедры и студенты. Первые научные статьи по этой тематике вышли в 1969-70 гг в академических журналах «Электрохимия» и «Защита металлов», Журнал прикладной химии, а уже с 1976 г. Владимир Ильич отправил за рубеж по запросам иностранных ученых

десятки оттисков работ, выполненных вместе с сотрудниками лаборатории, опубликованных в журналах АН СССР. Эта тематика в 1980-90 гг была включена в координационные планы НИР Комитета по народному образованию СССР и план исследований Министерства образования РСФСР на 12-ю пятилетку по проблеме «Защита металлов от коррозии».

Была резко усилена материальная база лабораторных практикумов по всем дисциплинам кафедры, причем как с помощью средств ректората, так и, начиная с 1982 г, за счет хоздоговорных исследований. 30-40 % студентов-химиков пединститута постоянно стали защищать дипломные работы вместо госэкзамена по химии, большинство из них после окончания института имело опубликованные научные работы.

Все это было прекрасной почвой для перехода с пединститутского на университетское химическое образование. Многие и многие учителя химии Тамбовской области до сих пор вспоминают эти насыщенные познанием студенческие годы.

Научное направление «Электрохимия и коррозия металлов в неводных средах»

До 1994 года под руководством Владимира Ильича были выполнены и защищены сотрудниками кафедры 6 кандидатских диссертаций по развиваемой тематике. Защиты проходили в Москве на специализированных советах в Московском педагогическом институте им. В.И. Ленина (соискатели И.Т. Пчельников, Т.В. Корнеева), Московском институте стали и сплавов (Г.Ф. Давыдова), Академии нефти и газа им. И.М. Губкина (Л.В. Жмырова, Н.В. Шель), Казахском государственном университете им. С.М. Кирова (Л.А. Черникова). Полученные экспериментальные результаты в неводных средах и разработанные теоретические концепции составили основу докторских диссертаций В.И. Вигдоровича («Электродные процессы и коррозия железа и стали в спиртовых средах», защищена в НИИ «Физико-химический институт им. Л.Я Карпова» в 1990 г. на специализированном совете под председательством акад. Я.М. Колотыркина) и Л.Е. Цыганковой («Роль сольвофильности в кинетике ионизации ряда металлов в спиртовых средах», защищена в 1990 году в Институте электрохимии Российской Академии Наук).

Основные результаты данного направления исследований включают:

1. Критерии сольвофильности металлов (железо, цинк, титан, медь), характеризующихся высокими скоростями растворения [3]. В основу положены кажущиеся порядки реакции анодной ионизации по растворителю и ионам водорода, влияние на последние кислотности среды и наличие хемосорбции сольвента (спирты). Предложен следующий качественный критерий сольвофильности:

- наличие и состояние адсорбированных молекул растворителя, которое достаточно однозначно оценивается кинетическими параметрами реакции анодной ионизации металла.

Из самых общих соображений, по характеру участия и роли растворителя в элементарных стадиях ионизации интенсивно растворяющиеся металлы делятся на две большие группы, принадлежность к которым представителей в определенной мере условна. Для сольвофильных металлов (СФЛМ) $\Delta G_{адс} < 0$, для сольвофобных (СФБМ) – $\Delta G_{адс} \geq 0$ (Рис. 1).

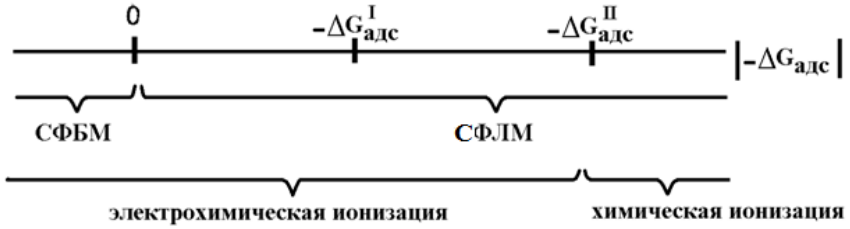


Рисунок 1 – Связь характера ионизации металлов с величиной $\Delta G_{адс}$ растворителя.

2. Закономерности и теоретические положения, определяющие влияние природы спиртов на коррозию Fe, Ti, Zn, Cu и нержавеющих сталей [3, 4];

3. Кинетика и радикальный механизм растворения Fe, Ti, Zn в сильнокислых средах, основанный на деструкции хемосорбированных молекул растворителя [3, 4]. В этих исследованиях, помимо широко применяемых традиционных методов, впервые использовали газовую хроматографию для идентификации газообразных продуктов растворения металлов. Газы, выделяющиеся при растворении железа в хлористоводородных спиртовых (CH_3OH, C_2H_5OH, $C_2H_4(OH)_2$) средах, содержат пропан, пропилен, н-бутан, и-бутан. Их качественный состав не зависит от величины сдвига потенциала (φ) от $\varphi_{кор}$ (до 0,2 В), направления внешнего поляризующего тока, равно как и наличия последнего, в целом. Замена Fe на Ст3 также не меняет качественный состав газовой смеси.

4. Метод интерпретации механизма анодной ионизации металлов в активном состоянии в условиях энергетической неоднородности поверхности (применение изотермы Темкина), базирующийся на критериальных уравнениях, характеризующих строгую функциональную зависимость между порядками реакции анодной ионизации по анионам, $H^+_{solv.}$ и величинами коэффициента тафелевского наклона анодной поляризационной кривой [5-7] (Рис. 2).

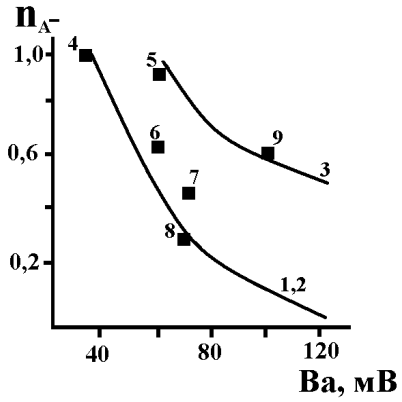


Рисунок 1. – Теоретически рассчитанная (1, 2, 3) связь положительной величины дробного порядка реакции ионизации по аниону и коэффициента наклона анодной поляризационной кривой. 4-9 – экспериментальные данные различных авторов: 4 – Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyrkin Ya.M.// Electrochim. Acta. 1967. V.12. P.879. 5 и 6 – McCafferty E., Hakermann N.// J.Electrochem.Soc. 1972. V. 119. P.989. 7 – Chin R.J., Nobe K.// J.Electrochem.Soc. 1972. V. 119. P.1457. 8 – Моштев Р.В., Христова Н.И.//Тр. Межд. Конгр. по корр. металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С. 198. 9 – Darwich N.A., Hilbert E., Lorenz W.J., Roswag H.// Electrochim. Acta. 1973. V.18. P. 421.

Полученные по этому направлению результаты были обобщены в монографии «Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно- спиртовых средах», изданной при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-07010) в 2009 г. издательством «Радиотехника» (Москва) [8].

Научное направление «Научные основы создания малокомпонентных антикоррозионных консервационных материалов на масляной основе»

С 1982 г. Владимир Ильич в связи с возникшими творческими связями с НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ныне ВНИИТиН, г. Тамбов) начал активно развивать вышеназванное научное направление, получившее аббревиатуру МАКСМО. Были разработаны концепция нового поколения малокомпонентных антикоррозионных составов на масляной основе, научные основы их получения, создан ряд эффективных композиций [9, 10].

Основные требования концепции, сформулированные в отношении новых защитных материалов, были следующими:

– достаточная эффективность, способствующая соблюдению принципа адекватности стоимости защиты и коррозионной агрессивности среды;

– технологичность наработок и применения готовой формы консервационных материалов, поставляемой производителями, для чего осуществляется минимизация числа компонентов. Оптимальными являются двухкомпонентные композиции с составляющими: «растворитель–основа» и «многофункциональная присадка»;

– высокая водопоглощающая способность материалов, использующих пассивирующую способность воды. Подобный подход обусловливает получение композиций, позволяющих производить консервацию в условиях повышенной влажности и по влажной поверхности;

– экологическая чистота. Этот фактор приобретает в настоящее время все большее, а подчас и определяющее значение. Основным, хотя и труднодостижимым, условием является

отсутствие в составах компонентов, токсичность которых превышает требования, соответствующие 4-му классу опасности;

– простота расконсервации и эффект последействия;

– наличие отечественной сырьевой базы и соответствующих производственных мощностей.

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. [11-14].

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. Отсутствие существенной величины омической составляющей при поляризационных измерениях указывает на высокую электрическую проводимость масляных пленок с диэлектрической проницаемостью порядка 2. Измерения краевых углов смачивания показали, что масляные композиции являются лучшими смачивателями поверхности стали и меди, чем вода и водные растворы. Казалось бы, подобные композиции должны эффективно вытеснять поверхностные фазовые водные слои, существование которых на границе раздела фаз "барьерная углеводородная пленка/металл" становится весьма сомнительным. С другой стороны, без присутствия и участия молекул H_2O катодная и анодная реакции при коррозии стали под масляными защитными пленками должны быть существенно подавлены, а скорость процесса, в целом, в атмосферных условиях — стремиться к нулю, что, однако, не подтверждается экспериментально. 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. Схематический вид таких капилляров показан на рис. 3.

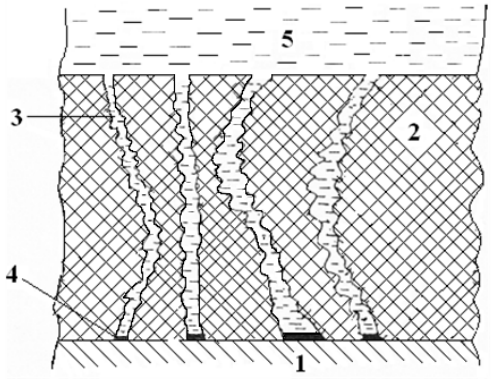


Рисунок 2. – Схематическое изображение границ раздела масляная пленка-металл. 1 – поверхность металла, 2 – масляная пленка; 3 – канал (несплошность); 4 – двойной электрический слой; 5 – водный раствор.

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.

Научное направление «Концепция универсализма ингибиторов коррозии металлов»

Эффективным подходом к ингибированию является использование универсальных (полифункциональных) ингибиторов. Это способствует:

1. уменьшению номенклатуры продуктов,
2. повышению технологичности применения,
3. осуществлению импортозамещения.

Универсальность – способность ингибиторов тормозить одновременно несколько видов коррозионного воздействия. Например, при нефтедобыче может рассматриваться подавление:

1. сероводородной коррозии,
2. углекислотной коррозии,
3. сероводородно-углекислотной коррозии,
4. наводороживания,
5. развития сульфатредуцирующих и других видов бактерий,
6. негативного влияния на механические свойства металлов.

Рекомендованы методы оценки универсализма ингибиторов. Материал по этой проблеме опубликован в добром десятке статей, проанализирован в ряде выполненных по этой проблеме кандидатских диссертаций и подробно изложен в монографии Владимира Ильича «Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов» (изд-во КАРТЭК, Москва, 2011) [15].

Научное направление «Исследования сорбционной способности глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области»

Мощность этого месторождения составляет порядка 400 млн. тонн.

Исследования начаты под руководством В.И. Вигдоровича в 2009 г., что было связано с существованием тогда в Тамбове серьезной проблемы, обусловленной загрязнением технических и сточных вод фенолом, который за счет высокой летучести переходил в значительных количествах и в газовую фазу. В дальнейшем, центр тяжести исследований сорбционной способности 95%-го концентрата глауконита переместился на изучение сорбционной способности катионов металлов.

Проведена оценка эффективности использования сорбента для умягчения питьевой воды и глубокого сорбционного умягчения питательной воды котлов высокого давления. Получены данные по сорбции катионов тяжелых металлов (Fe(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II)) и фенола из стационарных и проточных растворов с фиксированной линейной скоростью потока и высотой слоя сорбента. Большое внимание уделено сорбции из многокомпонентных растворов, содержащих сорбаты раздельно и совместно в одинаковых и существенно различных исходных концентрациях. Оценена возможность избирательной сорбции сорбатов из многокомпонентных растворов и глубина их извлечения глауконитом. Предложены расчетные методы оценки динамической емкости сорбента в условиях ламинарного движения потока к любому моменту времени от начала процесса. Рассмотрены условия использования отработанного глауконита в качестве биологически активной добавки в корм скоту (биоутилизация сорбента).

Результаты этих исследований опубликованы в ряде статей в отечественных и зарубежных [16, 17] научных журналах и изложены в монографии «Глауконит Бондарского месторождения (сорбционная способность, перспективы использования)» [18], опубликованной в 2018 г. Владимир Ильич считал глауконит «золотым песком» Тамбовщины в связи прекрасными перспективами его использования.

Научное направление «Исследования в области наноматериалов и нанотехнологий»

Возникший в конце 20-го века бум вокруг наноматериалов и наноматериаловедения был связан с ожиданиями многократного возрастания скоростей химических реакций, существенным (на порядки) изменением их энергий активации вплоть до перехода на безактивационные процессы. Связывают подобные ожидания и со значительным выигрышем в энергетике протекающих реакций и нанотехнологий на их основе, возрастанием каталитической активности и селективности нанокатализаторов. И, наконец, с протеканием химических процессов с наноразмерными реагентами, термодинамически запрещенными для их массивных аналогов. Это так называемые наноразмерные эффекты. Однако, достаточно быстро стало понятно, что без развития серьезной теоретической базы ближайшие 25-30 лет говорить о нанотехнологиях, в истинном смысле понимания этого термина, не приходится. Применительно к наноматериаловедению, к созданию серьёзных нанотехнологий, необходимо интенсивное всестороннее исследование теоретических закономерностей подобных процессов – как термодинамических, так и кинетических, с тем, чтобы создать для них прочную научную базу. Только в этом случае можно целенаправленно развивать пути использования наноматериалов. Владимир Ильич как истинный химик, заинтересованный в развитии химических технологий с использованием наноматериалов, подключился к исследованию теоретических закономерностей процессов с наноматериалами [19-24].

Владимир Ильич полагает, что для проявления наноструктурированными материалами специфического термодинамического или кинетического наноразмерного эффектов необходимо достижение и поддержание ими наносостояния вещества. Это –состояние, в котором многократно повышена реакционная способность активных центров, но которое крайне неустойчиво. Активные центры легко блокируются макрокомпонентами (O_2, H_2O) и микрокомпонентами (H_2S, SO_2 и др.) воздуха и вещество из наносостояния переходит в обычное устойчивое состояние. Для сохранения наносостояния существуют, по крайней мере, три пути: 1. деблокировать активные центры посредством какого-либо внешнего возмущения и поддерживать их в этом состоянии необходимое время; 2. использовать сверхвысокий вакуум, например, ~ 10^{-5} – 10^{-6} Па; 3. проводить процессы формирования нановещества в нанореакторах или наноконтейнерах, куда не могут проникнуть частицы блокираторов и где могут протекать последующие взаимодействия с наноструктурированным веществом.

Необходимо сопоставлять свойства нанодиспергированного вещества и массива. Если такие свойства тождественны, то ни о каком наноразмерном эффекте не может быть и речи. И это – один из важнейших критериев выявления таких эффектов. Если, например, изучаются свойства углеродных нанотрубок, то параллельно те же процессы необходимо проводить и с микроструктурированным графитом. Тождественность их свойств полностью отрицает наноразмерные свойства первых образований.

Существующие закономерности термодинамики не учитывают влияние эффективного размера частиц. А эта величина для наноструктурированного вещества (размер частиц в пределах 1,0…100 нм) становится термодинамическим параметром, определяющим многие, если, практически, не все свойства вещества. К последним следует отнести $T_{пл}$, $T_{кип}$, давление насыщенного пара, поверхностное натяжение, химический потенциал и др. От эффективного размера частиц зависят энтропия, термодинамические потенциалы как критерии самопроизвольного течения процессов. В частности, химический потенциал вещества (μ_∞) при некотором стандартном состоянии, выбираемом достаточно произвольно, является постоянным только для массивных частиц с эффективным параметром $a > 100$ нм. В наноразмерной области дисперсности вещества, при прочих неизменных условиях, действительна зависимость [22-24]

$$\mu_{i,a} = \mu_{i,\infty} + f_i(a), \quad i = \overline{1 \ldots k},$$

где *a* - термодинамический параметр, $\mu_{i,a}$ и $\mu_{i,\infty}$ – химический потенциал *i*-го вещества с частицами эффективного размера *a* и с массивными частицами ($a > 100$ нм) соответственно при неизменных остальных заданных условиях.

Выражение 1 начала термодинамики

$$\partial Q = du + pdv + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, dn_i$$

с участием нанообъектов принимает вид:

$$\partial Q = du + pdv + \sum_{i=1}^{k} [\mu_{i,\infty} + f_i(a)] \, dn_i$$

В свою очередь, при протекании в системе превращений вещества справедливо уравнение:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \, .$$

Для нанодисперсного вещества имеем:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n} [\mu_{i,\infty} + f'(a_i)] dn_i \, ,$$

и для C_p получаем зависимость

$$C_p = \{(TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n} [\mu_{i,\infty} + f'(a_i)] dn_i \}/dT.$$

Для возникновения наноразмерных эффектов, обусловленных переходом в наносостояние вещества, необходимо выполнение следующих условий:

а) наличие нанодисперсных образований;

б) наличие факторов, препятствующих их агрегации, спеканию;

в) наличие внешнего или внутреннего источника возмущения, способного вызвать появление вначале нереакционноспособных, а затем и реакционноспособных кластеров. Последние сами, или их фрагменты, могут участвовать в конкретных химических реакциях.

Научное направление «Защита металлов летучими ингибиторами коррозии (ЛИК) в условиях повышенной влажности в присутствии стимуляторов коррозии CO_2, NH_3, H_2S»

Разработана методика создания модельных атмосфер, содержащих в заданных концентрациях отдельно или совместно аммиак, сероводород и углекислый газ [25]. Получены данные по защитной эффективности летучих ингибиторов коррозии ИФХАН-112, ИФХАН-114 и ИФХАН-118 при атмосферной коррозии углеродистой стали, меди и латуни Л62 в условиях, соответствующих животноводческим помещениям [26, 27]. Разработан метод электрохимической оценки защитной эффективности ЛИК при коррозии металлов в воздушной атмосфере, соответствующей животноводческим помещениям [28]. Получены данные по особенностям влияния контактных явлений (контакт сталь-медь, сталь-латунь, латунь-медь) на защитную эффективность ЛИК [29]. Разработаны критерии оценки универсальности ЛИК по отношению к отдельным металлам и их контактам (сталь-медь, сталь-латунь, латунь-медь).

Педагогическая школа и общественная деятельность

Владимир Ильич занимается также активной общественной работой. С первого года пребывания в Тамбове В.И. активно включается в работу Областного отделения Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. И направляется в составе делегации от Тамбова на 10-й, юбилейный, Менделеевский съезд (1969 г) в г. Ленинград. После съезда делегаты разворачивают большую работу по популяризации проблем химии и

химических знаний. В.И. Вигдорович принимает активное участие в работе бесплатного воскресного лектория по химии для выпускников средних школ города Тамбова и близлежащих населенных пунктов, для которого им разрабатывается программа, использующаяся с небольшими изменениями несколько лет. Она включает 16 тем с конкретными датами проведения воскресных занятий. Каждое воскресное занятие продолжается 4 – 6 часов и включает лекцию по теме, решение задач преподавателем и решение задач у доски участниками лектория под руководством преподавателя. Это дает возможность в какой-то мере уменьшить дифференциацию в знаниях по химии выпускников городских и сельских средних школ. Для проведения занятий привлекаются преподаватели химии высших учебных заведений г. Тамбова (педагогического института и института химического машиностроения), а также лучшие преподаватели химии средних школ областного центра.

В рамках областного правления ВХО В.И. Вигдорович организует работу ряда школ для работников химических предприятий по следующей тематике:

1. Вопросы коррозии и защиты металлоизделий.

2. Проблемы гальванотехники. Оборудование гальванических цехов и участков. Электролиты для гальванопокрытий.

Составляет детальные учебные программы из расчета на 50 часов учебных занятий, которые разосланы на предприятия для согласования. Каждая из таких школ работает по 2 раза в 1970 и 1974 гг., а также в 1972 и 1977 гг. соответственно. В процессе их работы читаются лекции и проводятся практические занятия в хорошо оборудованной лаборатории коррозии Тамбовского педагогического института на кафедре неорганической и физической химии, которой В.И. Вигдорович заведует. В 1980-1981 гг проводятся занятия с работниками завода подшипников скольжения непосредственно в их аудитории и химической лаборатории.

В 1971-1984 гг. Владимир Ильич – член Ученой комиссии по химии Министерства просвещения РСФСР, в 1987-1990 гг. – председатель областного правления Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, в 1990–1995 гг. – председатель областного правления научно-технического общества РФ, с 1985 г. – член научно-технического совета при Управлении по охране окружающей среды и природопользованию Тамбовской области.

В эти годы Владимир Ильич становится вдохновителем проведения областных научно-технических семинаров по электрохимии, коррозии и защите металлов в неводных и смешанных растворителях. Формально они были областными, а по существу – межрегиональными. Первый такой семинар проходит в 1978 г. Он собирает большое количество участников, и не только из Тамбова и области. С докладами приезжают видные московские ученые – Ю.И. Кузнецов (Институт физической химии РАН), С.В. Олейник – заведующий лабораторией этого института, представители региональных школ д.х.н. И.К. Маршаков и к.х.н. А.П. Караваева (Воронежский госуниверситет), д.х.н. Т.Р. Агладзе, д.х.н. В.В. Лосев, д.х.н. А.И. Молодов, к.ф.-м.н. О.О. Сушкова (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва), д.х.н. В.П. Григорьев, к.х.н. Г.Н. Экилик (Ростовский госуниверситет). Приехали ученые Северодонецка и Тарту (к.х.н. Ю.К. Тамм). Было сделано 37 сообщений, из них 17 – представителями тамбовской научной школы.

По материалам этой конференции изданы краткие тезисы докладов. В дальнейшем такие конференции проходят систематически, каждые 2-3 года. Так, V конференция прошла в 1986 г., VI конференция в 1988 г., VII конференция в 1991 г.

Раз в два года (в промежутках между указанными выше конференциями) проводятся региональные конференции по экологической тематике “Вопросы региональной экологии”, в которых В.И. принимает самое активное участие. Так, в 1995 г. проходит 2-я областная, а в 1998 г. – уже 3-я региональная, в 2003 – 4-я региональная конференции.

Помимо этого, в 1999 г. В.И. Вигдорович от имени ТГУ им. Г.Р. Державина и Областного правления химического общества организует Всероссийскую конференцию “Проблемы коррозии и защиты металлов” (сопредседатели – член-корр. РАН, д.х.н. Ю.М.

Полукаров и д.х.н. В.И. Вигдорович). На ней научными школами Москвы, Воронежа, Ростова-на-Дону, Ижевска, Тамбова, Перми, Калининграда, Казани, Днепродзержинска представлено 58 докладов.

С 1982 г. Владимир Ильич активно руководит хоздоговорными работами в пединституте. Выполнены научные исследования для Российского научного центра «Прикладная химия» (г. Санкт-Петербург), Тамбовского завода подшипников скольжения, Тамбовского ремонтно-подшипникового завода, Тамбовского ПО «Гальванотехника» (АО «Тагат»).

В 1994 г. в связи с преобразованием Тамбовского государственного педагогического института в Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Владимир Ильич возглавляет разработку материалов для организации обучения студентов университета по специализациям:

1. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии;

2. Охрана окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность.

В связи с принципиально новой идеей при обучении по специализациям, впервые в нашей стране преподавателями кафедр под руководством Владимира Ильича и при его активном участии написаны и изданы не отдельные учебные пособия, а комплекты учебных пособий для специализаций, поскольку по этим направлениям отсутствуют какие-либо учебники. Так, по специализации «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» изданы учебники:

1. Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, А.П. Поздняков. Введение в теорию коррозии металлов. 2002. 18 п.л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина;

2. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов. 1999. 7,2 п.л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина;

3. Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович. Ингибиторы коррозии металлов. 2001. 11,2 п.л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина;

4. Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович. Лабораторный практикум по химическому сопротивлению материалов и защите от коррозии. 1998. 9,8 п.л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина.

По специализации «Охрана окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность» вместе с аспирантами и сотрудниками изданы учебники:

1. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. Экология. Химические аспекты и проблемы. В 2-х частях. 1995. Тамбов.

2. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. Химические проблемы экологии. Сборник задач. 1997. Тамбов.

3. В.И. Вигдорович. Химия и экология атмосферы. 1998. 9 п.л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина.

4. А.Г. Шубина, В.И. Вигдорович. Химия и экология атмосферы. Сборник задач. 2003. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина.

5. В.И. Вигдорович, Н.В. Габелко. Основы промышленной экологии. 2005. 14,6 п. л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина.

6. В.И. Вигдорович, Н.В. Габелко. Техногенные системы и экологический риск. 2004. 12,3 п. л. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина.

7. В.И. Вигдорович, А.Г. Шубина, Н.В. Вервекина. Качественныве химические реакции в экологии. 2006. Тамбов.

8. В.И. Вигдорович, Н.В. Вервекина, А.Г. Шубина. Практикум по химической экологии (атмосфера, гидро- и литосфера). 2007. 21.2 п. л. Изд-во Р.В. Першина. Тамбов.

В 1998 г. при химических кафедрах открыта докторантура под руководством Владимира Ильича, под его председательством организован кандидатский диссертационный совет по специальности 05.17.14 – Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии, преобразованный в 2002 г. в докторский по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

В 2007 г. докторский диссертационный совет под председательством Владимира Ильича перемещается вместе с его руководителем из ТГУ им. Г.Р. Державина в Тамбовский государственный технический университет. Профессор В.И. Вигдорович продолжает здесь писать и публиковать учебные пособия для студентов материаловедческих, металловедческих специальностей и специальности «Нанотехнология»:

1. В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, И.В. Зарапина. Химия. Часть 1. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2010. 335 с.

2. В.И. Вигдорович, С.В. Романцова, Н.В. Шель, И.В. Зарапина. Химия. Часть II. Основы органической химии и химической термодинамики. Учебное пособие. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2011. 279 с.

3. В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, И.В. Зарапина. Химия. Часть III. Основы физической химии. Учебное пособие. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2012. 287 с.

4. В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, И.В. Зарапина. Химия. Часть IV. Дисперсные системы. Химия высокомолекулярных соединений. Учебное пособие. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2013. 206 с.

5. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Е.Г. Кузнецова. Избранные главы химической технологии с оценкой экологических проблем и коррозионной агрессивности технологических сред. Водоподготовка. Технология неорганических веществ. Учебное пособие. Часть 1. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2015. 207 с.

Помимо этого, Владимир Ильич публикует курсы лекций по тем дисциплинам, которые ему приходилось читать в техническом университете, например, «Методы научно-технического творчества», «Ноосферология» и др.

В октябре 2015 года Вигдорович Владимир Ильич удостаивается золотой медали Всероссийского общества коррозионистов (ВАКОР) за выдающийся вклад в развитие отечественной и мировой коррозионной науки и выдающиеся успехи в педагогической деятельности. За развитие теории и практики защиты металлов от сероводородной и углекислотной коррозии в нефтегазовой промышленности в 2015 году он избирается почетным академиком Российской академии естественных наук по секции нефти и газа. В 2016 году Владимир Ильич становится победителем конкурса по государственной поддержке научных школ по направлению сельскохозяйственные науки: НШ 9730.2016.11 «Фундаментальные основы защиты от коррозии сельскохозяйственной техники в период межсезонного хранения и оборудования животноводческих ферм», а в 2018 г. –победителем конкурса грантов Российского научного фонда. Им получено порядка двадцати авторских свидетельств и патентов по защите металлов от коррозии, по способам очистки промышленных сточных и питьевых вод на глауконите от катионов железа, меди, свинца, по глубокому сорбционному умягчению воды и др.

Владимиром Ильичем подготовлено более 30 кандидатов и 5 докторов химических наук. Его ученики трудятся в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина, Тамбовском государственном техническом университете, в ФГБНУ ВНИИТиН, в Институте физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, в лаборатории ингибиторной защиты ВНИИГАЗа (Москва), в школах и на заводах Тамбовщины и других регионов России. В ближайшее время выходят на защиту кандидатских диссертаций по направлениям исследований Владимира Ильича его студенты, аспиранты и соискатели, получавшие его ценные советы при выполнении своих исследований – Анна Костякова (ТГУ им. Г.Р. Державина), Андрей Дорохов (ФГБНУ ВНИИТиН), готовится к защите уроженец Сирийской Народной Республики Недал Альшика. Продолжателями исследований Владимира Ильича становятся его постоянные коллеги по научным исследованиям, защитившие свои диссертации в руководимом им совете, кандидаты химических наук М.Н. Урядникова, О.В. Алехина, А.А. Урядников, доктора наук Л.Г. Князева, Е.Д. Таныгина, П.Н. Бернацкий.

Список использованной литературы

1. Полякова Н.Б., Махрова И.А. Яков Михайлович Колотыркин. М.: Наука. 1987. 124 с.

2. Колотыркин Я. М. Автобиографические записки. М.: Изд-во НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2004. 317с.
3. Цыганкова Л.Е. Роль сольвофильности в кинетике ионизации ряда металлов в спиртовых средах. // Дис…докт. хим. наук. М.: ИЭЛАН. 1990. 492 с.
4. Вигдорович В.И. Электродные процессы и коррозия железа и стали в спиртовых средах. // Дис…докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1990. 438 с.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Использование изотермы Темкина для анализа механизма анодного растворения железа. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 9. С. 1430 – 1436.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осипова Н.В., Корнеева Т.В. Анодное растворение железа в метанольных и этанольных растворах хлористого водорода. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 12. С. 1791 – 1797.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. К использованию изотермы Темкина для анализа механизма анодного растворения железа. // Журн. физич. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1003 – 1007.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно- спиртовых средах». Изд-во «Радиотехника», Москва. 2009. 327 с.
9. Шель Н.В. Научные основы создания малокомпонентных антикоррозионных консервационных материалов на масляной основе. Дис. докт. хим. наук. Тамбов. ТГУ. 2001. 356 с.
10. Прохоренков В.Д. Разработка методов противокоррозионной защиты и хранения сельскохозяйственной техники. Дис…докт. техн. наук. Тамбов. ТГУ. 2002. 400 с.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов. М. Изд-во «КАРТЭК». 2011. 244 с.
16. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Esina, A.A. Uryadnikov, N.V. Shel.
Calculation of the dynamic sorbent capacity in the presence of two sorbates// Journal of Water Process Engineering 20 (2017) 180–186. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.002
17. V. I. Vigdorovich, · M. V. Vigdorowitsch, · L. E. Tsygankova, · M. N.
Uryadnikova, · N. V. Shel. A lean method for determination of dynamic capacity of a sorbent at multiple sorption of cations//International Journal of Environmental Science and Technology. https://doi.org/10.1007/s13762-019-02332-4
18.В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, А.В. Михайлюк. Глауконит Бондарского месторождения (сорбционная способность, перспективы использования). Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2018. 288 с.
19. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осетров А.Ю. Наносостояние вещества как основа реакционной способности наноматериалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 330 – 336.
20. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. Подавление наноразмерных эффектов наноматериалов из газовой и жидкой фаз. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 316 – 320.
21. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Зависимость энергии связи атомов в малоатомных кластерах от числа образующих их частиц. Кластеры Cu_n, Ag_n, Au_n // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015 Т. 51. № 4. С. 420 – 427.
22. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Физикохимия наноструктурированных материалов. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2012. 234 с.
23. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Бернацкий П.Н. Теоретические и прикладные вопросы нанотехнологий (современное состояние и проблемы). Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2016. 186 с.
24. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. К термодинамике наноструктурированных

материалов. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 415 – 421. DOI: 10.1134/S2070205112050152.
25. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Е.Ю. Шель, Князева Л.Г., 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.
26. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N. V. Shel, L.G. Knyazeva, A.V. Dorokhov, A.A. Uryadnikov. Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFKhAN series at high concentrations of CO_2, H_2S and NH_3// *Int. J. Corros. Scale Inhib*., 2018, **7**, no. 2, 175–184. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5.
27. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., и др. Защитная эффективность летучего ингибитора ИФХАН-118 на начальных стадиях коррозии углеродистой стали, латуни и меди//Коррозия: материалы, защита. 2018. № 5. С. 23-26.
28. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Князева Л.Г., Урядников А.А., Дорохов А.В. Электрохимическая оценка защитной эффективности ингибитора ИФХАН-114 при атмосферной коррозии стали в условиях животноводческих помещений, содержащих повышенные концентрации CO_2, NH_3 И H_2S// Коррозия: материалы, защита. 2019. № 1. С. 22-26.
29. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Дорохов А.В., Дорохова А.Н.,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, 2016. № 6. С. 65-69.

References

1. Polyakova N.B., Makhrova I.A. Yakov Mikhailovich Kolotyrkin. M .: Science. 1987. 124 p.
2. Kolotyrkin Ya. M. Autobiographical notes. M .: L.Ya. Karpov NIFHI publishing house. 2004. 317p.
3. Tsygankova L.E. The role of solvophilicity in the kinetics of ionization of a number of metals in alcoholic media. // Dis .... doc. chemical sciences. M .: IELAN. 1990. 492 p.
4. Vigdorovich V.I. Electrode processes and corrosion of iron and steel in alcohol environments. // Dis .... doc. chemical sciences. M .: L.Ya. Karpov NIFHI. 1990. 438 p.
5. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Using the Temkin isotherm to analyze the mechanism of anodic dissolution of iron. // Electrochemistry. 1976. V. 12. No. 9. P. 1430-1436.
6. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Osipova N.V., Korneeva T.V. Anodic dissolution of iron in methanol and ethanol solutions of hydrogen chloride. // Electrochemistry. 1976. V. 12. No. 12. P. 1791 - 1797.
7. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. By using the Temkin isotherm to analyze the mechanism of anodic dissolution of iron. // Journal of physical chemistry 1978. T. 52. № 4. P. 1003-1007.
8. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Electrochemical and corrosive behavior of metals in acidic alcohol and water-alcohol environments. " Publishing house "Radio engineering", Moscow. 2009. 327 p.
9. Shel N.V. Scientific basis for creating low-component oil-based anticorrosive conservation materials. Dis. Dr. chemical sciences. Tambov. TSU. 2001. 356 p.
10. Prokhorenkov V.D. Development of methods of corrosion protection and storage of agricultural equipment. Dis ... Dr. tech. sciences. Tambov. TSU. 2002. 400 p.
11. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Tsygankova L.E., Shel N.V., Prokhorenkov V.D., Ostrikov V.V. Scientific basis and practice of creating anticorrosive conservation materials based on waste petroleum oils and plant materials. Publisher Pershin R.V. Tambov. 2012. 324 p.
12. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Tanygina E.D., Shel N.V., Zazulya A.N. Anticorrosive thin-film materials based on individual paraffin hydrocarbons. Publisher Pershin R.V. Tambov. 2013. 424 p.
13. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, Knyazeva L.G., Zazulya A.N. Protection of metals from atmospheric corrosion by oil coatings (theory, practice, environmental aspects). M .: Publishing house "KARTEK" 2014. 220 p.
14. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Bernatsky P.N., Shel N.V. Corrosion and protection of metals in conditions of high concentrations of sulfur oxide (IV) and its hydration products. Tambov. Publisher Pershin R.V. 2015. Tambov. 364 p.
15. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova. Inhibition of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of metals. Universalism inhibitors. M.: Publishing house "KARTEK". 2011. 244 p.
16. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Esina, A.A. Uryadnikov, N.V. Shel. Calculation of the dynamic sorbent capacity in the presence of two sorbates// Journal of Water Process Engineering 20 (2017) 180–186. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.002

17. V. I. Vigdorovich, · M. V. Vigdorowitsch, · L. E. Tsygankova, · M. N. Uryadnikova, · N. V. Shel. A lean method for determination of dynamic capacity of a sorbent at multiple sorption of cations// International Journal of Environmental Science and Technology. https://doi.org/10.1007/s13762-019-02332-4
18. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, A.V. Mikhailuk. Glauconite of the Bondar deposit (sorption capacity, use prospects). Tambov. Publisher Pershin R.V. 2018. 288 p.
19. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Osetrov A.Yu. The state of matter as the basis of the reactivity of nanomaterials. // Physicochemistry of the surface and protection of materials. 2011. T. 47. № 3. P. 330 - 336.
20. Vigdorovich V.I., Strelnikova K.O. Suppression of nanoscale effects of nanomaterials from the gas and liquid phases. // Physicochemistry of the surface and protection of materials. 2012. T. 48. № 3. P. 316-320.
21. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V. The dependence of the binding energy of atoms in low-atomic clusters on the number of particles forming them. Clusters Cu_n, Ag_n, Au_n // Physicochemistry of the surface and protection of materials. 2015 T. 51. No. 4. P. 420 - 427.
22. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Physicochemistry of nanostructured materials. Tambov. Publisher Pershin R.V. 2012. 234 p.
23. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Bernatsky P.N. Theoretical and applied issues of nanotechnology (current state and problems). Tambov. Publisher Pershin R.V. 2016. 186 p.
24. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. To thermodynamics of nanostructured materials. // Physicochemistry of the surface and protection of materials. 2012. T. 48. No. 5. P. 415 - 421. DOI: 10.1134 / S2070205112050152.
25. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, E.Yu. Shel, Knyazeva L.G., A.V. Dorokhov, A.A. Uryadnikov. Modeling of corrosive atmospheres to assess the effectiveness of volatile inhibitors // Factory Laboratory. Diagnostics of materials. 2018. T. 83. No. 7. P. 42-46.
26. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N. V. Shel, L.G. Knyazeva, A.V. Dorokhov, A.A. Uryadnikov. Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFKhAN series at high concentrations of CO_2, H_2S and NH_3// *Int. J. Corros. Scale Inhib*., 2018, **7**, no. 2, 175–184. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5.
27. Vigdorovich, V.I., Tsygankova, L.E., Shel, N.V., and others. The protective efficacy of the volatile inhibitor IFHAN-118 at the initial stages of corrosion of carbon steel, brass and copper // Corrosion: materials, protection. 2018. No. 5. P. 23-26.
28. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Knyazeva L.G., Uryadnikov A.A., Dorokhov A.V. Electrochemical evaluation of the protective efficacy of the inhibitor IFHAN-114 in atmospheric corrosion of steel under conditions of livestock buildings containing elevated concentrations of CO_2, NH_3 and H_2S // Corrosion: materials, protection. 2019. № 1. С. 22-26.
29. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Dorokhova A.N., Uryadnikov A.A. The effect of volatile inhibitor IFHAN-114 on the effectiveness the work of a number of contact electroplating pairs of metals and the corrosion rate of their components in the atmosphere of livestock buildings // Russian Agricultural Science, 2016. No. 6. P. 65-69.

УДК 620.197

В.И. ВИГДОРОВИЧ И РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ
V.I. VIGDOROVICH AND THE DEVELOPMENT OF THE THEORY OF ELECTRODE PROCESSES ON ENERGETICALLY HETEROGENEOUS SURFACES

Решетников С.М., Борисова Е.М.
Reshetnikov S.M., Borisova E.M.

Удмуртский государственный университет (Россия, г. Ижевск)
Udmurt state university (Russia. Izhevsk)

Аннотация. Дан анализ представлений, выдвинутых В.И. Вигдоровичем и Л.Е. Цыганковой о влиянии энергетической неоднородности поверхности металлов на кинетику и механизм их анодного растворения. Показана возможность использовать предложенный подход также и при растворении металлов в присутствии ингибиторов и при переходе металлов в пассивное состояние.
Ключевые слова: металлы, анодное растворение, адсорбция, неоднородность поверхности.

Abstract. An analysis of the views put forward by V.I. Vigdorovich and L.E. Tsygankova on the effect of energy inhomogeneity of the surface of metals on the kinetics and the mechanism of their anodic dissolution. It has been shown that the proposed approach can also be used in the dissolution of metals in the presence of inhibitors and in the transition of metals to the passive state.
Keywords: metals, anodic dissolution, adsorption, surface heterogeneity.

В настоящем сообщении будет рассмотрена роль представлений, развитых в работах В.И. Вигдоровича и Л.Е. Цыганковой в области кинетики и механизма анодного растворения металлов преимущественно при потенциалах активного растворения.

Хорошо известно (см., например, обзоры в [1] и [2]), что анодное растворение, в частности, железа является многостадийным процессом, сочетающим как адсорбционные, химические, так и электрохимические стадии. В этом отношении наиболее обоснованным является механизм Я.М. Колотыркина – Г.М. Флорианович, где совершенно логично отмечено участие молекул воды, а не ионов гидроксида в кислых средах, а также предусмотрено участие ионов фонового раствора, например, сульфата.

Как справедливо отметили В.И. Вигдорович и Л.Е. Цыганкова [1, 2], при адсорбции промежуточных продуктов принимается пропорциональная связь между объемной и поверхностной концентрацией. Иначе говоря, по умолчанию предполагается выполнение самой простой изотермы адсорбции – уравнения Генри. В то же время энергетическая неоднородность поверхности твердых металлов была уже хорошо исследована и доказана. Эти представления впервые использовали В.И. Вигдорович и Л.Е. Цыганкова для объяснения влияния различных ионов [1, 2]. Как отмечали В.И. Вигдорович и Л.Е. Цыганкова более правильным будет учитывать и степень заполнение поверхности промежуточными продуктами, и вид изотермы адсорбции. На основе такого подхода получены кинетические уравнения, соответствующие дробным порядкам реакции анодного растворения железа по компонентам раствора.

В дальнейшем, развивая подход сформулированный В.И. Вигдоровичем и Л.Е. Цыганковой, мы в наших работах [3] показали, что применение изотермы Темкина позволяет объяснить дробный порядок реакции анодного растворения железа в кислых хлоридных растворах по хлорид– и гидроксид–ионам. Развитие приема расчета кинетических схем анодного процесса с применением изотермы Темкина позволило доказать выполнимость схем процесса на основе взаимосвязи наклонов тафелевских участков анодных кривых b_a и порядка реакции по компонентам m (или ν), а также объяснить дробные величины порядков реакций. Развивая методику использования изотермы Темкина для интерпретации механизма анодного растворения железа, В.И. Вигдорович и Л.Е. Цыганкова

проанализировали трехстадийные схемы, что позволило увязать величины b_a и m. На основе такого подхода можно предложить ряд схем анодного растворения железа в сульфатных растворах, приводящих к численным значениям параметров, указанным в табл. 1.1:

$$Fe + H_2O \leftrightarrow [FeOH]_{адс} + H^+ + e^- \quad (1)$$

$$[FeOH]_{адс} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-} \quad (2)$$

$$[Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-} \rightarrow FeSO_4 + OH^- + e^- \quad (3)$$

$$FeSO_4 \leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (4)$$

Примем, что на быстрых стадиях (1, 2, 4) успевает устанавливаться равновесие, а стадия (3) лимитирует скорость всего процесса. Стадии (1, 3) – одновременно адсорбционные и электрохимические, стадия (2) только адсорбционная. Стадия (4) – диссоциация образовавшегося в приэлектродном слое конечного продукта. Очевидно, что предположение о существовании такой стадии не повлияет на вывод кинетического уравнения, и наличие ее учитывать не обязательно.

Составим кинетические уравнения стадий по схеме (1 – 4), полагая, что адсорбция промежуточных продуктов подчиняется изотерме Темкина и применяя основные представления теории кинетики гетерогенных реакций на неоднородных поверхностях. Для равновесной стадии (1) запишем уравнения прямого и обратного процессов:

$$j_1 = k_1 (1 - \theta_1) [H_2O] \exp(-\beta f_1\theta_1) \exp(\alpha FE/RT) \quad (5)$$

$$j_{-1} = k_{-1} \theta_1 [H^+] \exp[(1 - \beta) f_1\theta_1] \exp[-(1 - \alpha) FE/RT] \quad (6)$$

где θ_1 – степень заполнения поверхности промежуточным продуктом $[FeOH]_{адс}$; β – коэффициент асимметрии потенциального барьера адсорбционного процесса; α – коэффициент переноса электрохимической стадии; f_1 – фактор неоднородности в уравнении адсорбционной изотермы Темкина.

Здесь и далее индексы у коэффициентов α и β опущены, т.е. принято их равенство на различных стадиях процесса; константы скорости обозначены буквой k с соответствующим индексом.

Вследствие равновесности стадии (1) $j_1 = j_{-1}$, а отношение $(1 - \theta_1)/\theta_1$ постоянно. Тогда из уравнений (5) и (6) получим

$$f_1\theta_1 = \ln\{k' [H_2O] [H^+]^{-1} \exp(FE/RT\} \quad (7)$$

где k' – постоянная.

Для стадии (2) из уравнения константы равновесия найдем

$$\theta_2 = K_2 [SO_4^{2-}] \quad (8)$$

где K_2 – константа, в которую введены все постоянные данного выражения; θ_2 – степень заполнения поверхности промежуточным продуктом $[Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-}$.

Скорость лимитирующей стадии j_3 определяет скорость всего процесса j_a:

$$j_3 = j_a = k_3 \theta_2 \exp(\beta f_2\theta_2) \exp(\alpha FE/RT) \quad (9)$$

где f_2 – фактор неоднородности при адсорбции промежуточного продукта $[Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-}$.

Величины f_1 и f_2 относятся к разным адсорбционным местам на поверхности и должны быть неодинаковы, но близки по величине. Поэтому отношение:

$$f_2\theta_2/f_1\theta_1 = p \quad (10)$$

определяется в основном величинами θ_1 и θ_2, т.е. адсорбцией соответствующих промежуточных продуктов.

Решим уравнение (9) с учетом (10), (7) и (8), полагая $\alpha = \beta = 0{,}5$, $[H_2O]$ – постоянной и выражая $[H^+]$ через константу диссоциации воды и $[OH^-]$:

$$j_a = k_a [OH^-]^{0,5p} [SO_4^{2-}] \exp[(p + 1) FE/RT)] \quad (11)$$

Отсюда следует, что $m = 0{,}5p$, $\nu_c = \partial \lg j_a/\partial \lg [SO_4^{2-}] = 1$, $b_a = 2 \cdot 2{,}3RT/(p + 1)F$. При $p = 2$, что соответствует вполне вероятному соотношению $\theta_2 > \theta_1$, получим $m = 1$, $\nu_c = 1$, $b_a = 0{,}040$. Эти параметры практически совпадают с экспериментальными данными.

Необходимо отметить, что данная схема может привести и к другим величинам кинетических параметров, если принять иные значения выражения (10). Так, например, при

$p = 3$, что соответствует еще большему усилению адсорбции продукта $[Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-}$ по сравнению с продуктом $[FeOH]_{адс}$, получим $m = 1{,}5$, $b_a = 0{,}030$. Эти параметры практически совпадают с требованиями схемы Хойслера. Принимая $p = 4$, получим $m = 2$, $b_a = 0{,}025$, что отвечает схеме А.Л. Ротиняна для области значений pH > 3.

Таким образом, использование предлагаемой схемы для анализа кинетики анодных процессов дает возможность объяснить все имеющиеся экспериментальные данные, не прибегая к предположению об изменении механизма процесса. По этой схеме переход от одной группы кинетических параметров ($m = 1$, $b_a = 0{,}04$) к другой ($m = 2$, $b_a = 0{,}03$) обусловлен разной адсорбцией промежуточных продуктов, через которые идет анодный процесс. Это, в свою очередь, можно связать с влиянием состояния электрода, методики его подготовки, чистоты металла, наличия в нем нарушений микроструктуры и т. д. на энергетические характеристики поверхности и ее адсорбционную способность.

Схема (1) – (2) также укладывается в рамки развиваемых представлений. Используя аналогичный подход и эту схему, можно получить кинетическое уравнение:

$$j_a = k_a [OH^-] [SO_4^{2-}] \exp[(3p + 1) FE/2 (p + 1) RT)]$$

которое при $p = 10$ отвечает параметрам $b_a = 0{,}04$, $m = 1$, $\nu_c = 1$, совпадающим с экспериментом и требованиями схемы Колотыркина.

Таким образом, использование изотермы Темкина для анализа анодного растворения железа дает возможность объяснить дробный порядок реакции по ОН–иону и связать его с величиной b_a.

На примере анодного растворения железа в сульфатных растворах рассмотрим влияние ингибиторов ТЭАП и БД. Тафелевские участки поляризационных кривых использовали для расчета анодного тока j_a при величине анодного потенциала $E_a = -0{,}1$ В. В отдельных случаях тафелевские участки для этого экстраполировали до указанного значения E_a .

Численные значения кинетических характеристик, определенных по экспериментальным данным, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики анодных поляризационных кривых железного электрода в ингибированных сульфатных растворах.

Характеристики	Фон	Добавка ПАВ, моль/л	
		ТЭАП, 10^{-1}	БД, 10^{-1}
$m = \partial \lg j_a / \partial \text{pH}$	0,920	0,650	0,720
$-\partial E_a / \partial \text{pH}$	0,037	0,035	0,032
b_a	0,040	0,055	0,045
$\nu_{Inh} = -\partial \lg j_a / \partial \lg C$	–	–0,350	–0,300
$-\partial E_a / \partial \lg C$	–	0,020	0,016

Для объяснения дробных порядков реакции по анионам и ингибиторам примем, что адсорбция органических ПАВ и анионов электролита подчиняется изотерме Темкина. Примем также, что ингибитор участвует только в адсорбционной стадии, а анионы фона – и в адсорбционной и в реакционной стадиях.

Полученные результаты могут быть объяснены с помощью следующих схем анодного процесса в присутствии ингибиторов:

$$Fe + H_2O + Inh \leftrightarrow [Fe(OH)(Inh)]_{адс} + H^+ + e^- \quad (12)$$

$$[Fe(OH)(Inh)]_{адс} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-} + Inh \quad (13)$$

$$[Fe(OH)(SO_4)]_{адс}^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4 + OH^- + e^- \quad (14)$$

Стадию (12) можно рассматривать как одновременно протекающую адсорбцию молекул воды, которая завершается образованием $OH^-_{адс}$ и адсорбцию частиц ПАВ. Будет ли адсорбция данного ПАВ сопровождаться ингибированием или стимулированием анодного процесса, зависит от прочности адсорбционного комплекса, образовавшегося на этой стадии, его способности претерпевать дальнейшие превращения в конечный продукт анодного процесса – гидратированные ионы Fe^{2+}.

Стадию (13) можно рассматривать как конкурирующую адсорбцию анионов сульфата, имеющихся в растворе, и частиц ПАВ. Эта стадия завершается вытеснением из адсорбционного комплекса частиц ингибитора с образованием соединения, в состав которого входят два вида анионов, ускоряющих процесс анодного растворения.

Прямые адсорбционные измерения показали, что в присутствии, например, ионов тетрабутиламмония и иодида поверхностная концентрация активирующих анодный процесс ионов сульфата уменьшается на 20%.

Конечный продукт анодного растворения железа – ионы Fe^{+2} – появляется в ходе стадии (14), которая определяет скорость всего процесса. Для объяснения ингибирующих свойств ПАВ необходимо предположение, что адсорбционный комплекс, образовавшийся на стадии (12), не может непосредственно распадаться с образованием конечного продукта.

Используя аналогичные преобразования, получим следующее кинетическое уравнение:

$$j_a = k_a [OH^-]^{0,5p} [Inh]^{0,5p-1} \exp[(p + 1) FE/RT)] \quad (15)$$

Прямыми или косвенными методами в настоящее время, вероятно, невозможно определить степень заполнения поверхности железа промежуточными продуктами, образующимися на стадиях (12) и (13), т. е. величину p.

Систему уравнений (16):

$$\begin{aligned} m &= 0,5p \\ \nu_{Inh} &= 0,5p - 1 \\ b_a &= 2,3 \cdot 2RT/(p + 1)F \end{aligned} \quad (16)$$

связывающую между собой все экспериментально определяемые величины, невозможно решить аналитически, чтобы сопоставить результаты расчета с экспериментом. По этой причине остается один путь решения системы (16) — задавать разумные значения величины p и сопоставлять результат расчета с экспериментом. Из уравнений (16), кроме того, следует, что при $p < 2$ величина $\nu_{Inh} < 0$ и ПАВ будет уменьшать скорость анодной реакции, т.е. служить ингибитором. При $p > 2$ величина $\nu_{Inh} > 0$ и ПАВ будет увеличивать скорость анодной реакции, т.е. служить стимулятором. Иначе говоря, в зависимости от отношения степеней заполнения поверхности адсорбционными комплексами, содержащими и не содержащими ПАВ (а это, в свою очередь, определяется в частности прочностью адсорбционных связей ПАВ – металл), будут реализоваться случаи ингибирования ($p < 2$), стимулирования ($p > 2$) или независимости ($p = 2$) скорости анодного процесса от наличия ПАВ.

Принимая $p = 1,25$, что соответствует вполне вероятному предположению о несколько лучшей адсорбции промежуточного комплекса, содержащего ингибитор, по сравнению с комплексом, не содержащим его, получим $b_a = 0,052$; $m = 0,62$; $\nu_{Inh} = –0,37$; $-\partial E_a/\partial \lg[Inh] = 0,019$. Эти значения хорошо совпадают с экспериментальными данными при ингибировании процесса ТЭАП (табл. 1).

Принимая $p = 1,4$, что соответствует лучшей адсорбции ацетиленового ПАВ по сравнению с аммониевой солью, получим $b_a = 0,048$; $m = 0,70$; $\nu_{Inh} = –0,30$; $-\partial E_a/\partial \lg[Inh] = 0,014$, что близко к экспериментальным данным, приведенным в табл. 1 для БД.

Отметим, что подход к объяснению механизма анодного растворения металлов с использованием представлений о выполнении изотермы Темкина при адсорбции промежуточных продуктов был использован в наших работах [3] при изучении влияния ионов галогенидов на этот процесс. Таким путем удалось объяснить как стимулирующее, так и ингибирующее влияние этих ионов, в частности, в сульфатных растворах.

Считаем необходимым отметить цикл работ, выполняемых в последние годы в нашей лаборатории и касающихся влияния ионной имплантации, в частности, кислорода в поверхность железа. Предварительные данные, которые находятся пока на стадии научной проработки, показали, что использование изотермы Темкина при оценке степени заполнения поверхности металла адсорбционными комплексами, образуемыми как имплантируемыми

ионами кислорода, так и ионами гидроксида воды, позволяют объяснить переход металла в пассивное состояние.

Можно считать, что мы до конца не исчерпали те возможности, которые открывает на подход В.И. Вигдоровича и Л.Е. Цыганковой для объяснения электродных процессов на поверхности твердых металлов.

Заключение

Показано, что предложенный В.И. Вигдоровичем и Л.Е. Цыганковой подход по учету энергетической неоднородности поверхности металлов в условиях их анодного растворения, позволяет с единых позиций объяснить, как эффект стимулирования процесса, так и его ингибирования. Указанный подход будет использован также и для объяснения механизма перехода металлов в пассивное состояние.

Список использованной литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 1999. 123 с.
2. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. Ингибиторы коррозии металлов. Тамбов: Изд-во ТГТУ им. Г.Р. Державина, 2001. 190 с.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

ELECTROCHEMISTRY, CORROSION, ECOLOGY: 220 YEARS TOGETHER

Alec Groysman

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

E-mail: alecgroysman@gmail.com
Website: www.alecgroysman.com

Abstract and something more

"*The truth is one, but there are many ways to find it."*
(Dmitry Mendeleev, The motivation of the scientific method).

This work is dedicated to the genuine scholar professor *Vladimir Ilich Vigdorovich* who was developing numerous fields of electrochemistry, corrosion science and technology and their interaction with the environment during the last 50 years (1967-2018). I would like to follow some contributions of this scientist, his pioneering works and influence different fields of electrochemistry, corrosion, and ecology (environment). As this is an unusual conference in memory of prof. V.I. Vigdorovich, this is also an exceptional abstract.

When I began to deal with corrosion of metals in fuels and petroleum products in 1976, I was searching the literature on this subject. Most researches were carried out in aqueous solutions. Not so many works were published about the corrosion of metals in non-aqueous media. It was my luck that researches made by prof. V.I. Vigdorovich and prof. L.I. Tsygankova on the subject of "*Electrochemistry and corrosion of metals in non-aqueous media*" were published. I read nearly all their publications but I got acquainted them personally only 30 years later, in 2006 in Maastricht, the Netherlands, at the EUROCORR 2006 conference. During the last 13 years (2007-2019), we periodically met each other at the EUROCORR conferences in Europe, and at the Vernadsky conference in March 2013, in Tambov. It is important to note his modesty, simplicity, sharpness of perception, and sense of humor. Vladimir Ilich Vigdorovich was an example of "old Russian intelligent" retained a passion for science, research, education, and knowledge transfer.

It was impossible to pass him by. I remember well our meetings in Tambov in March 2013, instantaneous reactions on all requests and jokes.

I carried out some researches that echoed on works by Vladimir and Lioudmila. Let me give several examples of how wonderful researches carried out by Vigdorovich and Tsygankova help in solving of some corrosion problems: corrosion of metals in alcohols (as alternatives fuels), use of ethylene glycol for cooling of electronic systems, inhibitive properties of hydrogen sulfide (widely used in oil refining processes).

Prof. Vigdorovich contributed much both in electrochemistry and corrosion. Therefore, a short history of the development of achievements in electrochemistry and corrosion science during the last 220 years is given in this work.

The end of the 18^{th} and the beginning of the 19^{th} centuries were filled with scientific, technological, political, and cultural changes. Enlightenment thinking culminated in French, American and Haitian revolutions. The scientific authority began to displace religious authority, and the disciplines of alchemy and astrology lost scientific credibility.

The First Industrial Revolution gave a push to the development of science and technology, the transfer of knowledge. Nowadays, we entered the era of the Information Revolution and Big Data.

Antoine-Laurent de Lavoisier, Antonio Luigi Galvani, Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, Humphry Davy, Michael Faraday, to name a few, who laid the foundations of electrochemistry. Neither Alessandro Volta (invented the Volta pile in 1797) nor Humphry Davy (invented cathodic protection in 1824), nor John Frederic Daniell (invented the Daniell cell in 1836), understood that constructive corrosion was used in their inventions. Thus, electrochemistry

became an area of research of corrosion processes, preventing and mitigation of corrosion of metals, and methods of purification of wastewater.

Napoleon Bonaparte was interested in the new science of electrochemistry in 1799-1815. Then the Russian government was also interested in achievements in electrochemistry in the first half of the 19th century.

It is considered that the era of electrochemistry began in 1805 from the invention of electrodeposition by the Italian chemist Luigi Valentino Brugnatelli. Electrochemistry was raised as a branch of physical chemistry.

Development of industry during the First Industrial Revolution required the development of metallurgy and manufacturing of metals and alloys, equipment, structures, and devices. The first Iron Bridge (made from cast iron) through the river Severn in England was built in 1781. Carbon steel articles were begun using in various applications. They corroded and required protection from corrosion and further replacing.

Discoveries of the Ohm`s law (1828), Faraday`s laws (1830s), the theory about ion movement caused by electric current by Johann Wilhelm Hittorf (1850s), Gibbs energy (1876), conductivities of electrolytes and dissociation theory by Svante August Arrhenius (1880s), chemical equilibria and chemical reaction velocities by Friedrich Wilhelm Ostwald, the Nernst equation by Walther Hermann Nernst in 1887 and its theory of the electromotive force of the voltaic cell in 1888, lead to the development of electrochemical thermodynamics and kinetic theory of corrosion in 1920-1930s.

Julius Tafel observed experimentally in 1905 how the rate of an electrochemical reaction relates to the overpotential. The Butler–Volmer equation (named after John Alfred Valentine Butler and Max Volmer), also known as Erdey-Grúz-Volmer equation, is one of the most fundamental relationships in electrochemical kinetics was developed in the 1930s. It describes how the electrical current on an electrode depends on the electrode potential, considering that both a cathodic and an anodic reaction occur on the same electrode. Ulick Richardson Evans suggested polarization curves diagrams in 1929. Marcel Pourbaix invented thermodynamic diagrams potential-pH for pure metals in the 1930s. The mixed-potential theory was developed by

C. Wagner and W. Traud in 1938. Milton Stern and A.L. Geary in 1957, developed a method for determining corrosion rates from linear polarization resistance data. Many devices for on-line measuring corrosion rates are based on this principle.

Nowadays corrosion science and technology are based on electrochemistry. In most media (in water and aqueous solutions of electrolytes, in the atmosphere, in soil, and in some organic solvents) the electrochemical corrosion mechanism of metals is realized. Even in such non-electrolyte media, such as fuels and petroleum products, electrochemical corrosion mechanism occurs on the metal surface because of a small critical concentration of water and dissolved oxygen. Prof. Vigdorovich and prof. Tsygankova contributed much useful in this field.

The Second Industrial Revolution began in the 1850s. It led to the intensive growth of chemical, petroleum, electrical, vehicle and electrochemical productions. This put forward problems of pollutions in the environment. Problems encountered for the existence of fauna, flora and our entire existence. To the end of the 20th century, we came to the terrible situation in the environment on our planet. V.I. Vigdorovich was studying environmental problems and used electrochemical methods for purification of drinking and wastewater. Thus, we are facing a philosophical approach to electrochemistry and corrosion, similar to any scientific and technological achievements. We may use it for good (iron for plowing the soil) and for bad (iron for weapons).

Prof. V.I. Vigdorovich thought all his life how to use these achievements only for good.

He was a fighter for the scientific truth and went by different ways to reach it.

TO THE MATHEMATICAL THEORY OF THE TEMKIN ADSORPTION FUNCTION

Michael Vigdorowitsch

Angara GmbH, In der Steele 2, D-40599 Düsseldorf. E-mail: mv016@yahoo.com.

Abstract. A functional complement property of the Temkin isotherm has been studied as a particular case of a more common theory of the asymptotic complement. This gives rise to various analytical strategies in order to verify the interpretation of the experimental results, e.g. to map the experimentally obtained data into further points on theoretical dependencies of coverage on concentration (ionic activity or gas pressure) or to judge if certain energetic heterogeneity type of the surface really takes place. This expands the mathematical theory of the Temkin isotherm and demonstrates how the experimental data are to be accordingly treated.
*Key words***:** adsorption heat, isotherm, Temkin, energetic heterogeneity.

Dedication

Professor V. Vigdorovich's scientific and pedagogical creativeness is well-known to have expanded essentially beyond just one branch of science or technology. His activity represents a classic example of scientific universalism that refers not only to various research directions but also to both their interweaving and identifying complex phenomena and solutions whose understanding is based on a multi-level knowledge of structures and properties of diverse systems. As just one of bright examples of such a versatility serves his work [1] in which the properties of intermetallic compounds and nanostructures were linked to each other. Keeping in mind that intermetallic compounds were the subject of his PhD thesis in the 60es and that nanomaterials and -structures has attracted his attention in recent years, this example demonstrates the highest degree of his holistic insight and scientific integrity.

Among numerous scientific directions of research Prof. Vigdorovich undertook during his eventful life the following three are often being marked out as separate blocks [2] although their technological and technical applications extent far beyond the formal frameworks of this listing: (*i*) electrochemistry and corrosion of metals in alcohol and water-alcohol media, (*ii*) chemistry of regional ecosystems; (*iii*) chemistry of nanomaterials. The first of these is likely to have become a springboard for his personal scientific development in the 70es and 80es. This period of life was also related to valuable professional and private contacts with many outstanding scientists among which were Prof. Yu. Kuznetsov (Moscow), Prof. S. Reshetnikov (Izhevsk), Prof. V. Grigorjev and Prof. V. Ekilik (Rostov n.D.), Prof. V. Batrakov (Moscow), Dr. S. Lilin (Ivanovo), Dr. Yu. Tamm (Tartu), Dr. Ye. Oshe (Moscow). Exchange of ideas, discussions of approaches and results could scarcely be overestimated.

Introduction

One of underlying factors in electrochemistry and corrosion of metals that is an integral part of many systems to be and to have been studied is surface phenomena. Therefore, the regularities of processes are to be inevitably related to the sorption of active particles out of the bulk of medium on an active surface. Interpretation of results and prediction of a system behaviour are always based on understanding of the active surface heterogeneity type that is a common property of both the adsorbent surface and adsorbate particles. Taking into account that in the above-mentioned period of Prof. V. Vigdorovich's research his major interest was related to electrochemical and corrosion behaviour of iron and steels in alcohol and water-alcohol solutions, this is the Temkin isotherm that appeared to be one of the most frequently mentioned on pages of his doctor dissertation [3] and the monograph [4] that summed up the research results of those decades. And this is why the subject of this contribution is devoted to the Temkin adsorption model.

This isotherm first appeared in the famous work of soviet scientists A. Šlygin and A. Frumkin as the results of processing the experimental data for adsorption of hydrogen on platinum electrode

$$A = A_0 - \frac{Q}{F} - \text{const} + k \lg_{10} p_{\mathrm{H}_2} \qquad (1)$$

(*A* is the amount of adsorbed H_2, *p* denotes pressure in the gas phase; the notation of the original work [5] is kept here). First carrying the name as the Šlygin-Frumkin isotherm, it became the subject of theoretical study by M. Temkin. He considered a surface as a set of small energetically homogeneous fragments whose adsorption regularities were assumed to be locally described by the Langmuir adsorption model and performed so called integration over coverage [6]

$$\theta = \int_S \frac{a(\varepsilon)\cdot C}{1+a(\varepsilon)\cdot C} ds \quad (2)$$

where *C* is concentration in the bulk of solution or pressure in the gas phase, θ stands for surface coverage, $a(\varepsilon) = a_0 \exp(\varepsilon/kT)$, and adsorption heat ε for each of the surface fragments was considered to be contained within the range $[\varepsilon_0 - \sigma,\ \varepsilon_0 + \sigma]$. The full form of the Temkin isotherm appeared to be

$$\theta = \frac{1}{f} \log \frac{1+a_+ C}{1+a_- C} \quad (3)$$

where $f = \frac{2\sigma}{kT}$ is typically and not absolutely correctly called a surface heterogeneity factor, coefficients a_+ and a_- are described by expressions

$$a_+ = a_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_0+\sigma}{kT}\right),\ a_- = a_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_0-\sigma}{kT}\right) \quad (4)$$

and correspond to those surface fragments that adsorb strongly and weakly respectively, a_0C is dimensionless concentration. Especially widely spread appeared its simplified form

$$\theta = \frac{1}{f} \log a_+ C \quad (5)$$

valid for the so-called range of intermediate coverages, for inequality which $a_+ \gg a_-$ and, hence,

$$a_- C \ll 1 \quad (6a)$$

(predominantly vacant are the weakly adsorbing surface fragments) and

$$a_+ C \gg 1 \quad (6b)$$

(predominantly occupied are the strongly adsorbing ones) take place. Eq. (5) produces a straight line in semilogarithmic coordinates and therefore especially appreciated by experimentalists for the opportunity to operatively geometrically determine the magnitude of the energetic heterogeneity factor of the surface. It still remains important to always control whether the experimental data correspond to the intermediate area of coverages. One of those necessary conditions is that the heterogeneity factor *f* is large enough, i.e. 5 or greater.

Most comprehensively the properties of the Temkin isotherm were studied in the successive theoretical work of M. Temkin and V. Levich [7] who had built the mathematical basis of the Temkin adsorption model. To substantiate the Temkin isotherm more rigorously they employed the method of integration

$$\theta = \int_{\varepsilon_0-\sigma}^{\varepsilon_0+\sigma} K(\varepsilon) \frac{a(\varepsilon)\cdot C}{1+a(\varepsilon)\cdot C} d\varepsilon, \quad (7)$$

with a function of distribution of adsorption centres on adsorption heat as a constant

$$K(\varepsilon) = \frac{1}{2\sigma} \quad (8)$$

and came to the same final Eq. (3). Later, L. Rudnitsky and A. Alexeyev found a relationship between the Temkin isotherm and the generalised Freundlich isotherm based on the exponential distribution of adsorption centres on adsorption heat, in one of parametrical limits [8]. Thus, the mathematical foundations of the Temkin adsorption function appeared to be an achievement of predominantly the soviet physiochemical school.

Applications of the Temkin isotherm are to meet in a huge variety of systems. Among them are surface phenomena on Fe and steels [4, 9-11], Zn [12], Au [13], alumina [14], carbon [14, 15], hydrogen evolution reaction [16], sorption on clay-like minerals in environmental chemistry [17], nanostructures [13, 15]. The Temkin isotherm is *de facto* a must-member of the set of isotherms against which experimental data are typically to be checked [12, 15, 18].

Asymptotic complement property of the Temkin isotherm

The reverse side of the methods [7, 8] that advantageously and generally considered a variety of the heterogeneity types of surfaces in the framework of a common approach appears to prove their disadvantage. They don't distinguish between fundamental mathematical properties of distribution functions related to different surface heterogeneity types. Indeed, the distribution function (8) in the Temkin case (a uniform energetic heterogeneity) is axially symmetrical whereas the distribution function in the Freundlich case (the exponential energetic heterogeneity) is not (Fig. 1).

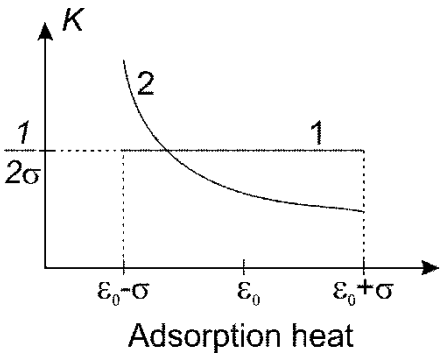


Figure 1 – Distribution functions at uniform (1, Eq. (8)) and exponential (2) surface energetic heterogeneity.

The general mathematical theory of what opportunities arise because of a distribution function's symmetry was developed in [19] under the name *asymptotic complement theorem* for the class of symmetrical (symmetrisable) distribution functions.

When applied to the Temkin isotherm, this appears to be the following. The identity

$$\theta(q) + \theta(1/q) \equiv \vartheta(\infty) = 1 \qquad (9)$$

is valid for every modified dimensionless concentration $q = a_0 C \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$ provided the Temkin adsorption model took place.

The asymptotic complement property (9) defines (*i*) the centrosymmetric point $q^* = 1$ where coverage reads $\theta(q^*) = ½$ and (*ii*) that every point (q_1, θ_1) situated on the left or on the right of the centrosymmetric point is to be mapped into its symmetric point (q_2, θ_2) situated on the right or on the left of the centrosymmetric point respectively. q_1 and q_2 are interrelated as

$$q_2 = 1/q_1 \qquad (10)$$

according to their definition due to Eq. (9).

Which opportunities arise because of the asymptotic complement property, shows the following analytical example. We find the asymptotical behavior of the Temkin isotherm at big q ($\Xi \equiv \frac{\sigma}{kT}$):

$$\theta(q \to +\infty) = \frac{1}{2\Xi}\left\{\ln\left[q\exp(\Xi)\left(1+\frac{1}{q}e^{-\Xi}\right)\right] - \ln\left[q\exp(-\Xi)\left(1+\frac{1}{q}e^{\Xi}\right)\right]\right\}\ldots$$

Expanding logarithms into terms and into infinite series, one gets

$$\cdots = \frac{1}{2\Xi}\left\{2\Xi + \frac{1}{q}\exp(-\Xi) - \cdots - \frac{1}{q}\exp(\Xi) + \cdots\right\} = 1 - \frac{1}{\Xi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}}{nq^n}\mathrm{sh}(n\Xi) \qquad (11)$$

In order to find $\vartheta(q \to 0)$, one needs to apply the asymptotic complement property (9) according to that

$$\theta(q \to 0) \sim 1 - \theta(q \to +\infty) = 1 - \theta\left(\frac{1}{q}\right)\Big|_{q\to 0} = \frac{1}{\Xi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}q^n}{n}\mathrm{sh}(n\Xi) \qquad (12)$$

The convergence radius R of the expansions in Eqs. (11) and (12) is equal to $\exp(-\Xi)$, that is the higher the temperature and the narrower the surface heterogeneity range, the greater the convergence radius. Its least upper bound is reached in the centrosymmetric point: $\sup R = 1 = q^*$. The hyperbolic harmonic components for Eq. (11) and (12) are presented in Fig. 2. The asymptotic

complement property provides mapping of each *n*-th harmonics in Fig. 2a onto the harmonics with the same index in Fig. 2b and *vice versa*.

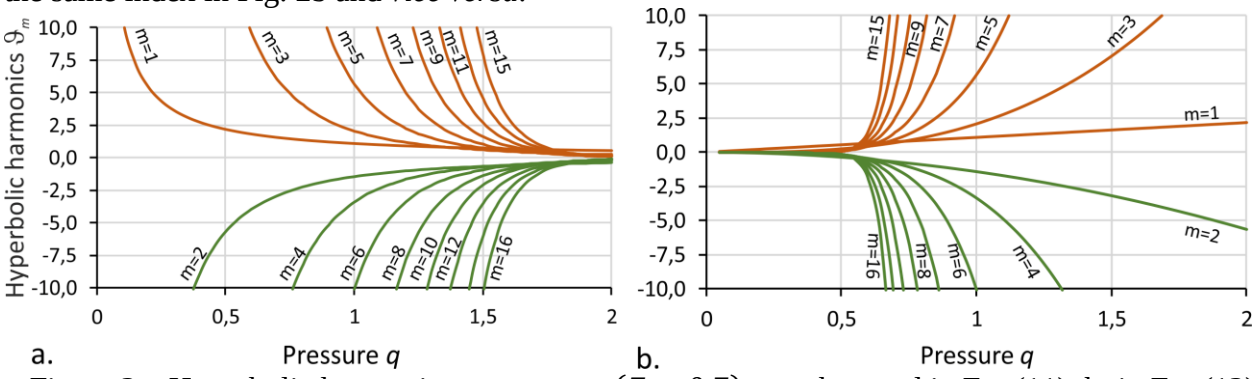


Figure 2 – Hyperbolic harmonic components ($\Xi = 0{,}7$). a: subtracted in Eq. (11); b: in Eq. (12).

This means upon obtaining a part of an isotherm at one side from the centrosymmetric point one can simply calculate coordinates of conjugated points. For the reference purposes we note here, that the Freundlich isotherm is sure not to possess the asymptotic complement property.

The Temkin isotherm obtains the following form in dimensionless units upon integrating in Eq. (7):

$$\theta = \frac{1}{2\Xi}\ln\frac{1+q\cdot\exp(\Xi)}{1+q\cdot\exp(-\Xi)} \tag{13}$$

The elementary mathematical analysis shows that $\vartheta(q)$ doesn't have any inflection point in normal coordinates. It's easy to check that its 2nd derivative appears to be zero only when $\Xi = 0$, otherwise $\theta''_{qq} < 0$. Another pattern takes place in semilogarithmic coordinates whose popularity in relation to the simplified isotherm form in Eq. (5) was already mentioned above. The isotherm equation (13) reads then

$$\theta = \frac{1}{2\Xi}\ln\frac{1+\exp(\Xi+y)}{1+\exp(-\Xi+y)}$$

where $y \equiv \ln(q)$. The condition $\theta''_{yy} = 0$ gives the unique solution $y^* = 0$ i.e. the inflection point coincides with the centrosymmetric point q^* (s. also [19] for more details). The isotherm curve in semilogarithmic coordinates on the left of q^* is concave and on the right convex. The concentration in dimensional units that corresponds to the inflection point is equal to $C^* = \frac{1}{a_0}\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$. At this point $\theta^* = 0.5$.

Thus, the necessary condition that the Temkin adsorption function is valid in some concrete case arises as follows: the isotherm curves must have one inflection point in semilogarithmic coordinates and no inflection point in normal coordinates.

Calculus of conjugated points

Let two points (C_{11}, θ_{11}) and (C_{21}, θ_{21}) be obtained in experiments. To determine points (C_{12}, θ_{12}) and (C_{22}, θ_{22}) onto which the first two experimental points are being mapped, one is to consider the following set of equation:

$$\theta_{11} = \frac{1}{2\Xi}\ln\frac{1+\lambda C_{11}\exp(\Xi)}{1+\lambda C_{11}\exp(-\Xi)} \tag{14a}$$

$$\theta_{21} = \frac{1}{2\Xi}\ln\frac{1+\lambda C_{12}\exp(\Xi)}{1+\lambda C_{21}\exp(-\Xi)} \tag{14b}$$

where $\lambda = q/C = a_0\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$ is the adsorption heat peak factor.

One gets easily from Eq. (14a) an explicit dependence of λ on Ξ

$$\lambda = \frac{1-\exp(2\Xi\theta_{11})}{\exp[(2\theta_{11}-1)\Xi]-\exp(\Xi)}\frac{1}{C_{11}} \tag{15}$$

and comes with a successive substitution into Eq. (14b) to the equation

$$\theta_{21} = \frac{1}{2\Xi}\ln\frac{1+\frac{C_{21}}{C_{11}}\frac{1-e^{2\Xi\theta_{11}}}{e^{-2\Xi}e^{2\Xi\theta_{11}-1}}}{1+\frac{C_{21}}{C_{11}}e^{-2\Xi}\frac{1-e^{2\Xi\theta_{11}}}{e^{-2\Xi}e^{2\Xi\theta_{11}-1}}} \quad (16)$$

whose solution is the true value of Ξ giving rise to the energetic heterogeneity factor σ and to adsorption heat peak factor λ. Coordinates of points C_{12} and C_{22} conjugated with C_{11} and C_{21} respectively can be calculated according to equation

$$C_{i1}C_{i2} = \lambda^{-2} = const \quad (17a)$$

that follows directly from Eq. (10), and consequently for the centrosymmetric point in dimensional coordinates we have

$$C^* = 1/\lambda \quad (17b)$$

The symmetrical points are then to be calculated according to Eq. (9) as

$$\theta_{12} = 1 - \theta_{11} \quad (18a)$$

$$\theta_{22} = 1 - \theta_{21} \quad (18b)$$

To perform these calculations with the real experimental data, we employ the research results having been published before.

Adsorption of CO_2 on Au

This is a highly relevant example related to intensive interpretation of the experimental results on the basis of the Temkin adsorption model (Fig. 3) [13].

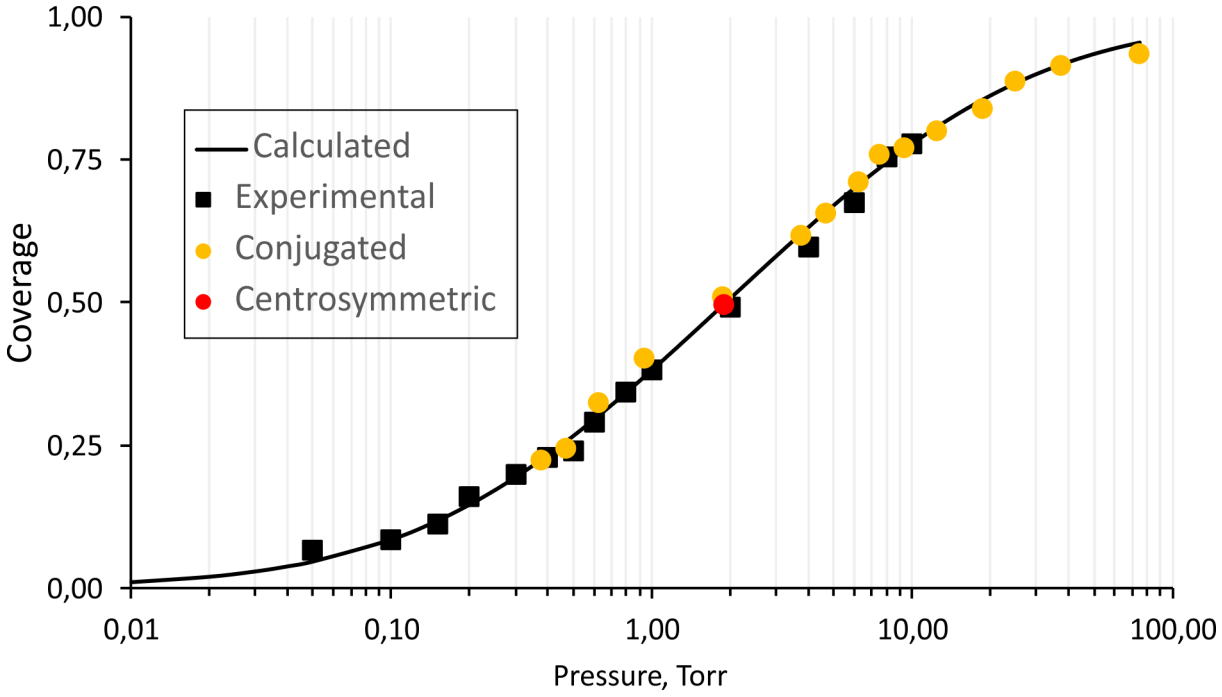


Figure 3 – Adsorption of CO on 1% Au/TiO_2 real-world catalyst surface.

The calculations of the centrosymmetric and conjugated points have been performed according to Eqs. (17) and (18) as described above.

Calculated location of the centrosymmetric point exactly corresponds to coverage 1/2 as it follows from the theoretical representation above. One can see in Fig. 3 that the black and conjugated with them yellow points are being mapped onto each other referred to centrosymmetric point (red). Since more experimental points were originally obtained on the left of the centrosymmetric point than on the right, their mapping onto the right-side part of the isotherm reveals the missing points far in the area of high concentrations. Provided that the Temkin adsorption model remains valid in that area, they belong to the true curve of the related adsorption function without any need to perform an extended experiment.

That such a perfect fit of the experimental data with the Temkin adsorption model takes place in this experiment is likely to be a sequence of that the blurring of a distribution function of adsorption centers on adsorption heat is negligible.

Summary

The experimental data [13] provide a near-perfect illustration of the method based on the asymptotic complement property. The analysis presented demonstrates the necessary requirement that the Temkin adsorption model really takes place, to be $\theta = 0.5$ in the centrosymmetric point and a one-to-one mapping of points located on the left and on the right of the centrosymmetric point onto each other.

A variety of analytical strategies arises from the asymptotic complement property. They may include

- a verification of isotherm's behavior at limits $q \to 0$ and $q \to \infty$ interrelated in the sense of the asymptotic complement property in the framework of the Temkin adsorption model,
- given a full asymptotic complement value that is invariant and equal to 1, a mapping of experimental data is to be easily performed,
- experiment reduction,
- determination of a centrosymmetric point gives rise to determination of the surface heterogeneity factor,

Acknowledgments

The author is grateful to Prof. C. Pursell (Triniti University) for granting the experimental data [13] in a digital form.

References

1. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and N.V. Shel. The Role of Preceding Parallel Chemical Reactions and Reactive Nanoclusters in the Processes of Phase Transformations of Intermetallic Compounds. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, Vol. 54, No. 6, pp. 1025–1030.
2. Vigdorovich, Vladimir Ilich. // Wikipedia (Russian).
3. V.I. Vigdorovich. Electrode processes and corrosion of iron and steels in alkohol media: dissertation ... doctor of chemical sciences: 05.17.14 / L.Ya. Karpov NIPhChI. - Tambov, 1991. - 448 p.
4. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova. Electrochemical and corrosion behavior of metals in acidic alcohol and water-alcohol media. Radiotekhnika, Moscow. 2009.
5. A. Šlygin and A. Frumkin, Über die Platinelektrode. // Acta Physicochimica URSS 1935, 3, 791-818 (in German).
6. M.I. Temkin, Adsorption Equilibrium und Kinetics of Processes on Heterogeneous Surfaces with Interaction between Adsorbed Molecules. Zhurnal Fizicheskoj Khimii, 1941, 15, 296-307.
7. M. Temkin and V. Levich, Adsorption Equilibrium on Heterogeneous Surfaces. Zhurnal Fizicheskoj Khimii, 1946, 20, 1441-1457.
8. L.A. Rudnitsky and A.M. Alexeyev, Equations of Adsorption Isotherms for Heterogeneous Surfaces. J. Catalysis, 1975, V. 37, 232-239.
9. N.A. Darwish, F. Hilbert, W.J. Lorenz, H. Rosswag, The influence of chloride ions on the kinetics of iron dissolution. Electrochim Acta,1973, V. 18, No. 6, P. 421-425.
10. R.J. Chin and K. Nobe, Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions. III. Acidic Solutions. J. Electrochem. Soc. 1972, V. 119, No. 11, 1457-1461.
11. J.O'M. Bockris, D. Drazic and A.R. Despic, The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. Electrochim. Acta, 1961, V. 4, No. 2–4, 325-361.
12. A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. IOSR J. Appl. Chem., 2012, V. 3, No. 1, 38-45. DOI: 10.9790/5736-0313845.
13. C.J. Pursell, H. Hartshorn, T. Ward, B.D. Chandler and F. Boccuzzi. Application of the Temkin

Model to the Adsorption of CO on Gold. J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (48), pp. 23880-23892. DOI: 10.1021/jp207103z.
14. S.M. Safwat, M.E. Matta. Adsorption of urea onto granular activated alumina: A comparative study with granular activated carbon. J. Dispersion Sci. and Tech. V. 39, No. 12, pp. 1699-1709.
15. S.K. Malek, M.A. Gabris, B.H. Jume, R. Baradaran, M. Aziz, K.J. Bt. Abd Karim, H.Ra. Nodeh. Adsorption and in vitro release study of curcumin form polyethyleneglycol functionalized multi walled carbon nanotube: kinetic and isotherm study. DARU J. Pharm. Sci. 2018. 232. DOI: 10.1007/s40199-018-0232-2.
16. E. Gileadi and B.E. Conway, in Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. III, Chap. 5, Eds. J.O'M. Bockris and B.E. Conway, Butterworth, Washington (1964).
17. . V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, I.V. Morschinina, N.V. Shel, M.N. Esina, A.A. Uryadnikov. Adsorption of calcium cations on glauconite concentrate from aqueous solutions containing sulfate and nitrate anions. ChemXpress. 2014. 5(2), pp 56-65.
18. M. Elhadj, A. Samira, T. Mohamed, F. Djawad, A. Asma and N. Djamel. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. // Separation Science and Technology. 2019. DOI: 10.1080/01496395.2019.1577896
19. M. Vigdorowitsch, L.E. Tsygankova, M.N. Uryadnikova. An Asymptotically Exact Analytical Solution for the Isotherm Based on the Gaussian Distribution on Adsorption Heat. ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 8837 –8846. DOI: dx.doi.org/10.1002/slct.201901091.

УДК 620.197.3

ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ УЛЬТРАТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ[1]

PECULIARITIES OF METAL PROTECTION AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION BY ULTRATHIN FILMS OF HIGH CARBON ACIDS

Кузнецов Ю.И.
Yu.I. Kuznetsov

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Дается краткий обзор современных методов защиты металлов и сплавов от атмосферной коррозии ультратонкими пленками высших карбоновых кислот и их солей. Отмечаются их преимущества перед традиционными, часто экологически опасными ингибиторами коррозии, ИК (хроматы, нитриты и т.п.). Показана важная роль в обеспечении высокой эффективности ИК его способности к хемосорбции на поверхности защищаемых металлов, а также химических превращений ИК, повышающих необратимость адсорбции и её экранирующее действие. Даны примеры стадийной пассивации металлов, в т. ч. при перспективном методе супергидрофобизации металлов (сплавов).
Ключевые слова: ингибитор коррозии, пассивация, атмосферная коррозия, адсорбция.

Abstract. A brief review of modern methods of protecting metals and alloys from atmospheric corrosion by ultrathin films of higher carboxylic acids and their salts is given. Their advantages over traditional, often environmentally hazardous corrosion inhibitors, CIs (chromates, nitrites, etc.) are noted. The important role in ensuring high CI efficiency of its ability to chemisorb on the surface of protected metals, as well as chemical transformations of CI, which increase the irreversibility of adsorption and its screening effect, is shown. Examples of the staged passivation of metals, including the promising method of superhydrophobization of metals (alloys), are given.
Keywords: corrosion inhibitor, passivation, atmospheric corrosion, adsorption.

Атмосферная коррозия металлов является самым распространённым и весьма разрушительным процессом взаимодействия их поверхности с земной атмосферой в широком интервале её температур Она вызывает изменение свойств металла и ухудшение его функциональных характеристик [1,2]. Состояние металлов в атмосферных условиях термодинамически неустойчиво и их разрушение зависит не только от природы самого металла, но и состава атмосферы. Именно поэтому интерес к изучению как самой атмосферной коррозии, в первую очередь зависимости её скоростей для разных металлов (сплавов) от времени и состава среды, так и методам, а также средствам борьбы с ней продолжает оставаться на высоком уровне [3].Среди них выделяется особая группа высокоэффективную методов, основанная на применении ингибиторов коррозии (ИК).

ИК металлов согласно стандарту ИСО 8044-1989 называют химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде или на поверхности металла защищает его от коррозии, не изменяя существенно концентрацию в среде её агрессивных компонентов. Они могут применяться в открытой атмосфере (outdoor corrosion) или в закрытых помещениях (indoor corrosion). Существенно, что в обоих случаях это может быть временной защитой, т.е. функционировать при относительно кратковременном хранении (обычно не более года) и транспортировке. Механизм действия ИК может быть довольно сложным, но его сущность объясняется двумя основными

[1] Работа выполнена в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН при поддержке Российского научного фонда (Грант № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих плёнок органических соединений при защите от атмосферной коррозии»)

явлениями: адсорбция ИК на поверхности защищаемого металла и/или формирование на ней тонких слоёв его труднорастворимых соединений с катионами этого металла. Следует отличать ИК от конвертирующих составов, образующих более толстые различимые невооруженным глазом слои, и ЛКП, хотя они часто содержат ИК.

В настоящее время обеспечение временной защиты часто достигается пассивацией водными растворами нетоксичных и недорогих ИК. Они эффективно защищают стали, медные или алюминиевые сплавы [3,4], поэтому успешно заменяют экологически опасные не только нитритные, но и хроматные пассивирующие растворы. Основой таких растворов часто служат соли высших карбоновых кислот, например олеиновой кислоты или олеилсаркозина. Примером таких составов является 5%-ном водный раствор ИФХАН-39 (Рис.1). Пассивация стали в базовом пассивирующем составе 39А образует на исследованных металлах тонкую пленку (d =≤ 0.2 мкм), продлевающую инкубационный период до появления первого коррозионного поражения, $\tau_{кор}$ до 12 сут в жестких условиях камеры тепла и влаги (КТВ). Увеличения $\tau_{кор}$ до 20 суток можно добиться введением в этот состав восковой дисперсии (39В), пассивация в котором в ≈10 раз увеличивает толщину защитной пленки, *d*.

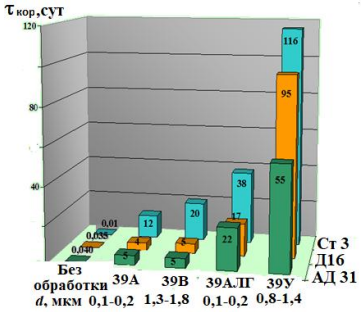


Рисунок 1 – Время до появления первого коррозионного пораже-ния при испытаниях Ст 3 и Al сплавов после пассивации их образцов в 5% ИФХАН-39 в камере тепла и влаги.

Однако это не улучшает защиту сплавов алюминия ($\tau_{кор}$ = 4-5 суток). Подбором синергентов к составу 39А, т.е. созданием раствора 39АЛГ, позволяет не увеличивая толщину пленки повысить $\tau_{кор}$ для Ст 3 до 38 суток, а АД 31 и Д16 более, чем в 4 раза. Это позволяет применять такую пассивацию для межоперационной защиты в цехах или на складах, но для более жёстких условий надёжнее использовать состав 39У, сочетающий повышение эффективности защиты с увеличением *d*.

В последние декады особое внимание уделяется ультратонким (наноразмерныи) защитным пленкам на металлах. Их можно разделить на два типа. Первые из них формируются из водных растворов, поэтому ИК, входящие в состав таких пленок неплохо растворимы в воде, хотя и поверхностно активны. Вторые – образуются довольно гидрофобными ИК и формируются из органических растворителей, чаще всего спиртовых. С практической точки зрения первая группа ИК имеет ряд преимуществ, перед второй: они менее опасны экологически и экономически более доступны, а их применение технологически удобней.

Открытие в середине 1970-х годов адсорбционной пассивации Fe в нейтральных водных растворах солями органических кислот стимулировало исследования адсорбции органических ИК *in situ* методами, главным образом эллипсометрии [5]. Именно с помощью этого метода впервые объяснен синергизм адсорбции и ингибиторного действия по отношению к Fe двух одноименно заряженных анионов органических кислот. Показателен пример синергизма натриевых солей фенилундекановой, ФУН, и мефенаминовой, МЕФН кислот. Из измерений адсорбции этих ИК (Табл. 1), следует, что они описываются изотермой Тёмкина: $\Theta = (1/f)\ln[B_{max}C]$. Здесь Θ – степень заполнения адсорбатом поверхности металла; *f* – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; *C* – концентрация адсорбата; $B_{max} = [-\Delta G^0_{a,max}exp/RT]$ - константа адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким значениям свободной энергии адсорбции ($-\Delta G^0_{a,max}$).

Таблица 1 – Величины ($-\Delta G^0_{a,max}$) солей карбоновых кислот и их смеси на восстановленном (Е = - 0,65 В) и окисленном (Е = 0,20 В) железе, вычисленные из уравнения

Темкина при измерениях *in situ* эллипсометрическим методом в боратном буфере с pH 7,4 [6].

МЕФН, ($-\Delta G^0_{a,max}$) кДж/моль	ФУН, ($-\Delta G^0_{a,max}$) кДж/моль	ФУН+МЕФН(1:1)($-\Delta G^0_{a,max}$) кДж/ моль
При E = -0.65 В 51.0	При E = -0.65 В 31.7	При E = -0.65В 58.0
При E = 0.20 В 27.3	При E = 0.20 В 33.1	При E = 0.20 В 41.7

Анализ адсорбционных изотерм этих ИК показал важную роль притягательных взаимодействий МЕФН с ФУН и, меняя последовательность их адсорбции на железе продемонстрировал возможность усиления адсорбции МЕФН на электроде с уже адсорбированным ФУН (Рис. 2) [7]. Более того, если после формирования монослоя анионов МЕФН, раствор этого Ин заменить чистым буфером и ввести в него ФУН, то адсорбция третьего нанослоя в области средних заполнений, описываемая изотермой Лэнгмюра $BC = \Theta/(1-\Theta)$, характеризуется $(-\Delta G^0_a)$= 39,2 кДж/моль, что выше, чем при адсорбции на пассивном Fe. Коррозионные испытания подтвердили, что последовательная

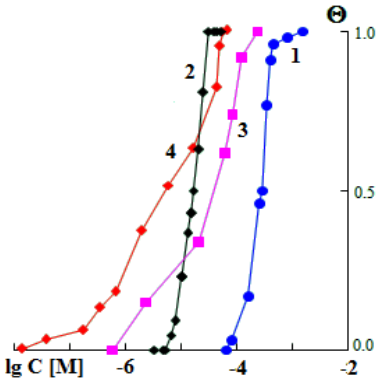


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции из боратного фера натриевых солей органических кис-лот на окисленном Fe при E = 0,2В: МЕФН без (1) и с предадсорбцией ФУН (2), ФУН без (3) и с предадсорбцией двухслойного покрытия ФУН+МЕФН (4)

стадийная пассивация образцов из Ст3 может придать им лучшую антикоррозионную стойкость во влажной атмосфере с периодической конденсацией влаги на образцах, чем традиционная обработка их раствором смеси этих ИК.

Дальнейшие исследования доказали, что двухстадийная обработка металлов водными растворами нетоксичных реагентов, может применяться и к другим ИК. Так, эллипсометрические исследования адсорбции ФУН и БТА, показали, что предадсорбция на пассивной Ст3 монослоя ФУН существенно усиливает последующую адсорбцию БТА, увеличивая его ($-\Delta G_a^0$) с 18,3 до 40,5 кДж/моль [8].

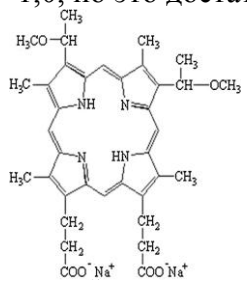
Это подтверждают и результаты коррозионных испытаний во влажной атмосфере при периодической конденсации влаги на образцах Ст 3, предварительно обработанных пассивирующими растворами ИК (1 ммоль/л). Если обработка проводилась раствором БТА, ФУН или их эквимолекулярной смеси, то очаги коррозии на образцах появлялись через $\tau_{кор}$ = 7; 51 и 125 ч, соответственно. При двухстадийной же пассивации, в которой сначала поверхность модифицировалась обработкой раствором ФУН, а затем БТА величина $\tau_{кор}$увеличивалась до 225 ч.

Для модификации поверхности стали могут использоваться и комплексы металлов, например комплексы 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с цинкфом [9] или медью (10). Как видно из представленных в Табл.2 данных, адсорбцию алкилкарбоксилата натрия (АКН) облегчают модификации поверхности Ст3 ОЭДФЦ и более эффективно – ОЭДФCu вместе с БТА, который препятствует активацию меди, способную вызватьобразовать микропару Cu-Fe. Одним из важных преимуществ двухстадийной пассивации является возможность использовать в ней ИК, которые несовместимы в одном пассивирующем растворе. Во многих случаях защитное действие таких покрытий часто много выше, чем пассивация раствором смесевого ИК, т.е. покрытия сформированного в одну стадию [11].

Таблица 2. Результаты испытаний в КТВ наноразмерных покрытий, сформированных в водных растворах ИК на низкоуглеродистой стали Ст3 за 20 мин при 60^0C.

Состав раствора $C_{ин}$ в моль/л, 1слой 2-й слой	ОЭДФЦ 8 16	АКН 8 16	ОЭДФЦ 8 АКН 8	ОЭДФЦ 16 АКН 16	ОЭДФCu 0,020 БТА,4+АКН,4
$\tau_{кор}$, сутки	- 1,0	7 14	22	30	50

Кроме того, модифицировать поверхность защищаемого металла, причём не только стали, но и других металлов, можно очень разбавленными растворами ИК, который адсорбируются в мизерном количестве, т.е. образует лишь долю мономолекулярного слоя $\Theta < 1,0$, но это достаточно для существенного улучшения второго ИК. Заслуживают внимания крупные и плоские молекулы порфирина и его производные. Так, в нашей лаборатории изучена адсорбция производного димегина, т.е. протопорфирина IX: [2,4-ди(1-метоксиэтил)дейтеро-порфирина IX динатриевой соли], имеющего формулу: не только на железе или стали [12], но и меди [13]. Было показано, что во всех трёх случаях он отлично адсорбируется из боратного буфера с pH 7,4 на окисленных поверхностях металлов, а изотермы его адсорбции адекватно описываются уравнением изотермы Тёмкина.



Величины ($-\Delta G_a^0$), равные при адсорбции на Fe, Ст3 и Cu соответственно 43; 51 и 56 кДж/моль дают основание полагать, что димегин хемосорбируется на этих металлах и может использоваться как модификатор поверхности для улучшения адсорбции других ИК. Действительно, даже при малой степени заполнения димегином поверхности Cu $\Theta = 0,1 - 0,3$ он увеличивает ($-\Delta G_a^0$) БТА с 58 до 63 кДж/моль. Это даёт возможность использовать в разбавленные растворы ИК без ослабления защиты Cu и её сплавов от атмосферной коррозии. Так, после пассивации её образцов в растворе 1 ммоль/л БТА и помещения их в КТВ коррозионное поражение появилось на них через 9 суток. Если же их предварительно обрабатывали в растворе димегина с $\lg C_{ин} = -8.10$, которая соответствует $\Theta = 0.47$, а затем пассивировали в таком же растворе БТА, то $\tau_{кор}$ достигает 18 суток.

Заслуживает внимания как способ повышения защитных свойств пассивирующей обработки металлов водными растворами ИК с использованием триалкоксисиланов (ТАС) $R^{I}(CH_2)_nSi(OR)_3$, где R^{I} – органофункциональная группа, а OR – гидролизуемая алкоксигруппа. Для замены токсичных хроматов при защите Al сплавов лучше использовать пассивирующие растворы не самих ТАС, а их композиции с другими ИК. Например, пассивация сплава АМг6 в водном растворе смеси олеилсаркозината натрия (ОСН) с ТАС (3:1) и $C_{ин}$ = 16 ммоль/л является эффективным методом предотвращения коррозии не только в условиях КТВ, но и в очень жестких условиях камеры солевого тумана (КСТ) [14]. Так, пассивация в растворе самих ТАС, олеата натрия и особенно ОСН более эффективна для защиты в КТВ, чем хроматная, но, если и имеет перед ней небольшое преимущество в КСТ. Однако обработка раствором смесевого ИК существенно ее превосходит по эффективности: в 3,9 раза для КТВ и 2,75 для КСТ. Эта композиция показала высокую эффективность и при пассивации низкоуглеродистой Ст 3, предотвращая появление признаков коррозии в КТВ через 456 ч [15].

ТАС, как модификаторы поверхности Al сплава (АД 31), могут способствовать и супергидрофобизации (СГФ) его поверхности спиртовым раствором стеариновой кислоты (СК) [16,17]. Известно, что для достижения СГФ состояния контактный угол $\Theta_c \geq 150^0$, необходимо создать полимодальную шероховатость поверхности, но для того, чтобы адсорбция СК привела к СГФ сплава необходимо предварительная обработка поверхности раствором ТАС. Для таких образцов после 36 ч экспозиции в H_2O сохраняется СГФ (Θ_c = 152°). Дальнейшая выдержка образцов с полученными покрытиями, хотя и сопровождается снижением Θ_c, но и через 49 суток сохраняет гидрофобность покрытия. Испытания в наиболее жестких условиях КСТ показали, что они обладают достаточно высокой защитной способностью и обеспечивают $\tau_{кор}$ = 86 ч. Следовательно, простота и экономичность этого

способа СГФ может быть использована при защите некоторых сплавов Al от атмосферной коррозии.

Список использованной литературы

1. Акимов Г.В. Теория и методы защиты исследования коррозии металлов. М.: Издательство Академии наук СССР. 1945. 414 с.
2. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Издательство Академии наук СССР. 1960. 372 с.
3. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. Тамбов: Издательство Паршина Р.В. 2016. 555 с.
4. Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Горбачев А.С. О модификации пасссивирующих составов ИФХАН-39 для защиты стали от атмосферной коррозии // Коррозия: материалы, защита. М. 2010. № 5. С. 30-34
5. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Menals. 1996. NewYork and London: Plenum Press.283 p.
6. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. О совместной адсорбции анионов мефенаминовой и фенилундекановой кислот на пассивном железе // Защита металлов. 2005.Т. 41. №4. 1-5
7. Kuznetsov Yu.I. Progress in Inhibition of Metal Corrosion and Modification of Safety Nanolayers of Metals // Protect. of Metals and Phys. Chem. of Surf. 2011. V. 47. No 7. 821-829
8. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. О совместной адсорбции на пассивном железе из водных растворов 1,2,3-бензотриазола и фенилундеконата натрия // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 5. 593-598
9. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // Электрохимия 2013. Т. 49. № 12. 1235-1245
10. Чиркунов А.А.,Филиппов И.А., Кузнецов Ю.И. Влияние оксиэтилидендифосфоната меди на пассивацию низкоуглеродистой стали органическими ингибиторами // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 7. 29 – 34
11. Чиркунов А.А., Чугунов Д.О., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И. О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность её пассивации органическими ингибиторами //Электрохимия. 2019.Т.55. № 2. 214-221
12. Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Соловьева А.Б. Модификация димегином поверхности железа и адсорбция на ней 1,2,3-бензотриазола // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 3. 1-5
13. Kuznetsov Yu.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P.. Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions //Cor. Sci. 2014. V.100. 535–543
14. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. Ингибирование атмосферной коррозии алюминиевого сплава АМг6 триалкоксисиланами и их композициями с карбоксилатами //Коррозия: материалы, защита. 2016. № 6. 29-36
15. Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Об усилении пассивации стали водными растворами [3-(2-аминоэтиламино)-пропил]триметоксисилана //Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 12. 1915-1922
16. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. О гидрофобизации поверхности сплава АМг6 и защите его от атмосферной коррозии смесями высших карбоксилатов с триалкоксисиланами // Коррозия: материалы, защита, 2017, № 6, 24-30
17. 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, First Published: 24 June 2019, DOI:10.1002/maco

ELECTRICAL CONDUCTIVITY DEGRADATON OF METAL-CERAMIC COMPOSITES

Jürgen Abel

Ingenieurbüro Dr. Abel GmbH (Neuss, Germany)

Abstract. Metal-ceramic composites are of great interest as components for solid oxide fuel cells. One of the main problems of these components is the degradation of the conductivity during their operation at high temperatures. Here a model for sinter processes consisting of metal-ceramic composites with gas pores is described and calculated by Monte-Carlo simulations, which is able to explain the degradation in electrical conductivity in solid oxide fuel cells over time.
Keywords: metal-ceramic composites, Monte-Carlo simulation, sintering, conductivity degradation

I. INTRODUCTION

This paper describes random network computer simulations (Monte-Carlo simulations) in order to investigate the influence of different sinter effects on the conductivity of the anode of solid oxide fuel cells during long-term operation. The idea is to randomly setup a cube consisting of metal pieces, ceramic pieces and gas pores with given probabilities. The particles inside the cube are edged on one side by a metal plate with gas channels and on the other side by a ceramic plate. Then the conductivity between these two plates is calculated by the laws of Ohm and Kirchhoff from the linear network analysis. This way the system is treated with real boundary conditions, producing realistic results. Since fuel cells operate with direct current, all imaginary parts of the resistors can be neglected and only the real parts of the resistors are used for the overall admittance of the cube. Each resistor represents the resistance between two single grains in the composite in the presence of pores. For the geometry a face centered cubic structure (FCC) is used, which offers high density of the grains.

II. THE CUBE

The face centered cubic structure (FCC), which is used for the cube, leads to a dense grid. The FCC lattice has twelve neighbors, six in the middle layer and three at the top and bottom layer (see fig. 1). The lattice consists of three different types of particles. Each particle of the lattice can be either a metal particle, a ceramic particle or a gas pore. The density of each type of particle. i.e. its probability, is setup first and then each particle of the lattice is randomly set as one of the three types of particles according to their respective probability. A typical example of such a system is shown in fig. 2. This example shows a cut through an FCC lattice typically used for simulation of solid oxide fuel cells. In order to keep the calculation time of the overall admittance at a reasonable limit, the size of the cube for the Monte-Carlo simulations is set to L=24, W=24 and H=24.

III. ACTIVE TRIPLE PHASE BOUNDARY

For the current production, gas pores are of great significance for solid oxide fuel cells, as they transport the oxygen towards the active boundary and dispatch the reaction product water away from the active boundary. In order for a solid oxide fuel cell to produce current, it needs places, where all three kinds of particles meet as neighbors, and each particle type needs to be connected with its respective channel ([1], [2]). Therefore these places are called active triple phase boundary.

For an active triple phase boundary four conditions need to be fulfilled, see fig. 3:

- A metal and a ceramic particle must be connected together with a gas pore.

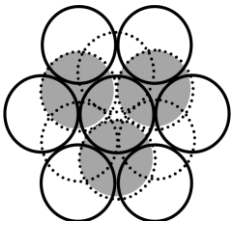


Figure 1 – FCC lattice in three layers with twelve neighbors

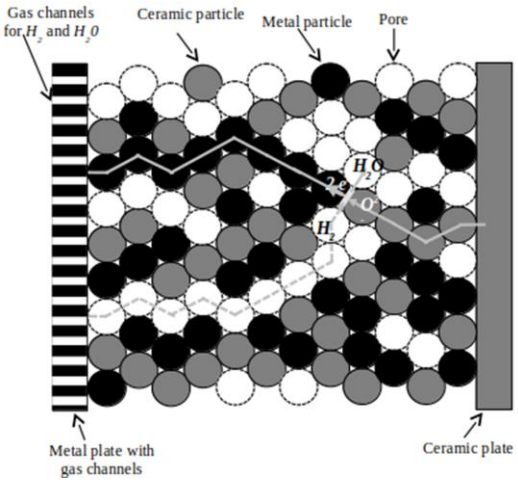


Figure 2 – A cut through an FCC cube for solid oxide fuel cells

- The metal particle must be connected either directly or through other metal particles with the
- metal contact plate, forming a continuous channel for the electrons.
- The ceramic particle must be connected either directly or through other ceramic particles with the ceramic contact plate, forming a continuous channel for the ions.
- The gas pore must be connected either directly or through other pores with the metal contact plate with gas channels, forming a continuous gas channel.

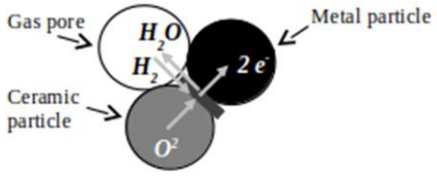


Figure 3 – Active triple phase boundary

IV. EQUIVALENT CIRCUIT DIAGRAMS

Since of the direct current inside the solid oxide fuel cell, capacities can be neglected for all three kind of circuit diagrams. Therefore, all three circuit diagrams are simple ohmic resistors, see fig. 4.

For the simulation, the solid oxide fuel cell has the following requirements:

- Average particle diameter : 5 µm
- Size of the contact surface : 12.5 µm2
- Temperature of the solid oxide fuel cell : 1,000 C
- Metal type : nickel
- Ceramic type : zirconium dioxide

Figure 4 – Circuit diagram for $Z_{me\text{-}me}$, $Z_{se\text{-}se}$ and $Z_{me\text{-}se}$

There are three kinds of resistors between metal and ceramic grains. The active triple phase boundary is represented by the third kind.

The resistance $Z_{me\text{-}me}$ reflects the connection between two metal particles from center to center and has a value in the range of 0.2 Ω ([3], [4]).

The resistance $Z_{se\text{-}se}$ depicts the connection between two ceramic particles from center to center and has a value in the range of 40 KΩ ([3], [4]).

The resistance $Z_{me\text{-}se}$ describes the connection between a metal particle and a ceramic particle from center to center of the grains. The value for $Z_{me\text{-}se}$ depends strongly on the reaction conditions at the surface of the metal and ceramic boundary. If the surface is not an active triple phase boundary, the value of $Z_{me\text{-}se}$ is infinite. If the surface is an active triple phase boundary, the value of $Z_{me\text{-}se}$ varies between 40 KΩ up to 400 MΩ ([5]). In the Monte-Carlo simulations a value of 40 MΩ for $Z_{me\text{-}se}$ is used ([1]).

V. SINTERING

During long-term operation of solid oxide fuel cells, a decrease in the conductance G can be perceived, since of slowly progressing sintering processes of nickel ([1], [6]). Sintering is the fusion of two metal particles into one particle due to adhesion forces to minimize their common surface for thermodynamic reasons, see fig. 5. The operating temperature of the solid oxide fuel cell is typically in the range of 900° C to 1000° C, sufficient for rapid ion transport but below the melting temperature of the metal. However, nickel already shows a distinct plasticity at this temperature, which causes adjacent metal particles to have a tendency to sinter. The sintering of the metal particles leads to a decrease of the active triple phase boundary, as the metal particles loose their contact to the surrounding particles. As a consequence, the overall conductance G is declining.

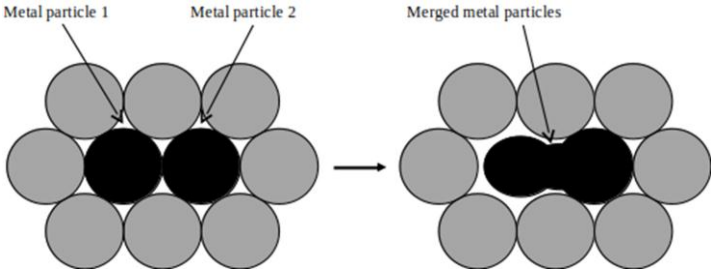


Figure 5 – Sintering of two metal particles

VI. BLOCKING HYPOTHESES

The adhesion force of the metal particles to each other is characterized by the presence of ceramic particles. If a metal particle wants to merge with another metal particle, it must past the adjacent ceramic particles. The more solid electrolyte particles are between the two metal particles, the more difficult and unlikely the sintering becomes. Due to the lattice structure of the FCC lattice there are a total of four particles, which are between two adjacent particles ([7]), see fig. 6.

For the simulation of the sintering processes the probability p_{Sinter} is defined, which represents the probability for a metal particle to sinter within one time step t_0 in the simulation, if it has another metal particle as a neighbor. In the Monte-Carlo simulations a value of 0.02 for p_{Sinter} is used ([1]).

To prevent the fusion of a metal particle with an adjacent metal particle, four hypotheses can be

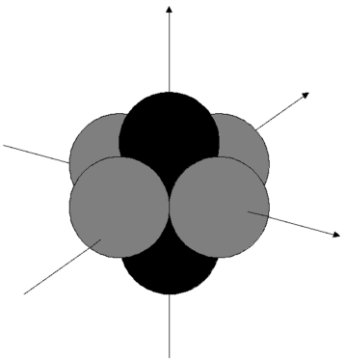


Figure 6 – Two sintering metal particles have four neighboring particles in between

distinguished depending on the four kinds of neighbors, see fig. 6:
1. A number of one, two, three or four solid electrolyte particles as neighbors of the two metal particles prevent sintering of the two metal particles, i.e any ceramic particle as a neighbor is blocking the sintering. This is called blocking hypothesis 1 (Blocknummer 1).
2. There must be two, three or four solid electrolyte particles as neighbors between the two metal particles to prevent sintering. This is called blocking hypothesis 2 (Blocknummer 2).
3. Three or four solid electrolyte particles must be present as neighbors to block the sintering process. This is called blocking hypothesis 3 (Blocknummer 4).
4. All four neighbors must be solid electrolyte particles to prevent the sintering process at this point. This is called blocking hypothesis 4 (Blocknummer 4).

VII. SIMULATION RESULTS

For the calculation of the conductance *G*, the FCC lattice is setup randomly with particles, with equal probabilities for all three kind of particles ($P_{me} = P_{se} = P_{po} = 1/3$) and *G* is calculated by the bi-conjugated gradient method ([1]). For each time step t_0 in the simulation, the sintering is simulated according to p_{Sinter} and the blocking hypotheses 1 to 4 respectively, i.e. only metal particles which satisfy the respective blocking hypotheses are sintered with a probability of p_{Sinter}. Fig. 7 shows the time dependence of the conductance *G* during the sintering process for the four blocking hypotheses. It is obvious that the sintering process leads among the blocking hypotheses 2 to 4 after a few time units to a catastrophic decrease of conductance *G*, so that only a fraction of the fuel can be converted into electrical energy any more. Under the blocking hypothesis 1, the loss is much weaker. Here, only one ceramic particle is enough to successfully inhibit the sintering. Long-term comparisons with real solid oxide fuel cells show that the Voltage drop over time due to the increasing internal resistance of the cell is not as dramatic as the blocking hypotheses 2 to 4 would suggest [8]. The voltage drop of real solid oxide fuel cells is relatively flat, so that the blocking hypothesis 1 comes closest to reality. It is noteworthy that the conductance *G* drops not completely to 0 in the course of time, but falls to a plateau slightly above zero. The reason for this lies in the model. The metal contact plate is not subject to the sinter process, its metal properties remain constant even during sintering. As a result, active triple phase boundary exists between its surface and the solid electrolyte particles within the mixture, which is retained throughout the sinter process. However, since the active triple phase boundary at the metal contact plate is limited, this plateau is very low.

VIII. CONCLUSION

The model presented in this paper makes it possible to explain and investigate the change in conductance of solid oxide fuel cells over time due to the sintering of metal particles. With its help one gets closer to the problems in the long-term operation of solid oxide fuel cells. The presence of even a small amount of solid electrolyte particles on a metal-metal compound is sufficient to

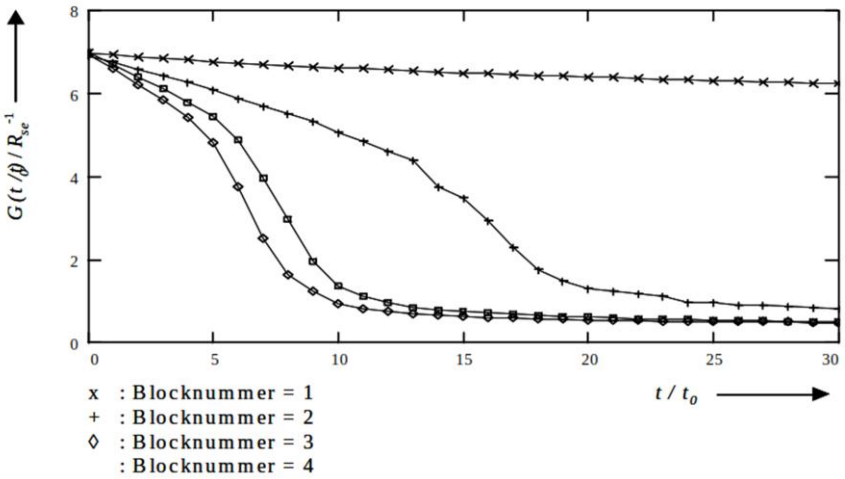


Figure 7 – Time dependence of the conductance $G(t/t_0)$ during sintering

significantly reduce the sintering tendency of such compounds. By a uniform and fine distribution of ceramic particles inside the fuel cell, the degradation process can be effectively counteracted. In addition to the examples presented here, the presented network model and its simulation are also useful in other areas, such as the cathode of the solid oxide fuel cell. In addition, due to its equivalent circuit diagrams, it can be further expanded to take into account other aspects of the fuel cell, such as flow and temperature profiles.

References

1. J. Abel; "Über die Modellierung, Simulation und Berechnung des Leitwertes von Zweipol-Anordnungen mit Metall-Feststoffelektrolytgemischen am Beispiel des Ultrakondensators und der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle" (Modeling, Simulation and Calculation of Admittances of two Poles on the Example of Ultra Capacitors and Anodes of Fuel Cells); VDI-Verlag, ISBN 3-18-329821-6; (2000)
2. A. E. Ukshe, E. A. Ukshe; "The admittance of heterogeneous metal-electrolyte systems"; "Soviet Electrochemistry"; 17, 531; (1981)
3. J. Abel, A. A. Kornyshev; "Random-network simulation of an ultacapacitor based on metal-solid-electrolyte composite"; "Physical Review B"; Number 9, 54, 6276; (1996)
4. Ulf Bossel; "FACTS & FIGURES - An International Energy Agency SOFC Task Report"; Berne (1992)
5. J. Abel, A. A. Kornyshev, W. Lehnert; "Correlated Resistor Network Study of Porous Solid Oxide Fuel Cell Anodes"; "Journal of the Electrochemical Society"; 144, 4253; (1997)
6. Nguyen Q. Minh; "Ceramic Fuell Cells"; "Journal of the American Ceramic Society"; 76, 563; (1993)
7. A. Ioselevich, A. A. Kornyshev, W. Lehnert; "Degradation of Solid Oxide Fuell Cell Anodes Due to Sintering of Metal Particles"; "Journal of the Electrochemical Society"; 144, 3010; (1997)
8. K. Ledjeff; "Brennstoffzellen"; C. F. Müller Verlag GmbH; Heidelberg (1995)

Dr. Jürgen Abel received his master's degree in computer science in 1990 from the RWTH Aachen, Germany, and his PhD in electrical engineering in 2000 from the Nuclear Research Center Jülich (KFA Jülich) and the University of Duisburg, Germany. He opened his own consulting company in 1986 and works as a lecturer for academies and companies. His research interests are technical analysis, robotics, medical image processing and data compression.

УДК 544.6; 621.355

CAPACITIVE DEIONIZATION OF WATER (REVIEW)

Yu. M. Volfkovich

A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry & Electrochemistry of RAS (Moscow, Russian Federation) *E-mail: yuvolf40@mail.ru*

Abstract. The literature on capacitive deionization of water (CDI) is considered. CDI is a new method of desalination of water, which consists in pumping deionized water between highly dispersed carbon electrodes, between which a certain potential difference is set. CDI requires much lower energy costs compared to other desalination methods. Various CDI modifications are considered: membrane capacitive deionization (MCDI), CDI with redox reactions on electrodes, and CDI with flowing electrodes. The effect of the porous structure of the electrodes, the size of hydrated ions, the type of carbon electrodes, the capacitance of the electric double layer, functional groups, wettability with water, pH, and other factors was studied on the CDI. The problems of obtaining clean drinking water and electrode degradation are considered. The application of CDI in practice is described.

Key words: capacitive deionization of water, carbon electrodes, electric double layer, specific surface area, standard contact porosimetry method, surface conductivity

Introduction

Capacitive deionization of water (CDI) is an effective new method of desalinating brackish water [1]. In CDI, a brackish water stream flows between pairs of high surface area carbon electrodes (HSACE), for example, activated carbon electrodes (ACE), that are held at a potential difference > 1.2 V. The ions and other charged particles are attracted to and held on the electrode of opposite charge. The negative electrode adsorbs cations, while the positive electrode adsorbs anions. Eventually the electrodes become saturated with ions and must be regenerated. The applied voltage is removed, and since takes place desorption of ions from electrodes and from the system, producing a more concentrated brine stream. In practice, for a gallon of water fed to the a CDI process, more than 80% emerges as fresh, deionized potable water, and the remainder is discharged as a concentrated brine solution containing virtually all of the salts in the feed. The main advantage of CDI is its low operating cost, which is about one third that of the main competitor, reverse osmosis. Mechanism of the CDT operation is founded on charge - a discaharge of electric double layer (EDL), as well as in electric double layer supercapacitor.

Results and Discussion

There are various modifications of CDI. Method of membrane capacitive deionization (MCDI) can be considered as a modification of CDI [2]. In this case, the anion exchange membrane is adjacent to the positively charged electrode, and the cation exchange membrane borders on the cathode [Fig. 1]. The anion exchange membrane prevents cation transport to the anode, while the cation exchange membrane makes impossible anion movement towards the cathode. This provides more complete separation of cations and anions in the MCDI cell. When the HSACE, which are characterized by high specific surface area, are used and no membranes are applied to the CDI process, separation of oppositely charged ions occurs due to EDL charging inside pores of the electrodes. However, the membranes provide additional hydrodynamic resistance (increasing energy consumptions).This is a disadvantage of the MCDI method in comparison with CDI.

It was fabricated nitrate-selective composite carbon electrodes (NSCCEs) for use in capacitive deionization to remove nitrate ions selectively from a solution containing a mixture of anions. The NSCCE was fabricated by coating the surface of a carbon electrode with the anion exchange resin, BHP55, after grinding the resin into fine powder. BHP55 is known to be selective for nitrate ions. It was performed desalination experiments on a solution containing 5.0

mM NaCl and 2.0 mM NaNO3 using the NSCCE system constructed with the fabricated electrode. The selective removal of nitrate in the NSCCE system was compared to a membrane capacitive deionization (MCDI) system constructed with ion exchange membranes and carbon electrodes. The adsorption of nitrate ions was 19 mmol/m2, 2.3-times greater than the adsorption in the MCDI system. These results showed that the ions were initially adsorbed by an electrostatic force, and the ion exchange reactions then occurred between the resin powder in the coated layer and the solution containing mixed anions.

Another version of CDI is the flow-electrode Capacitive Deionization (FCDI) [3]. Flow-electrode capacitive deionization (FCDI) is novel capacitive deionization (CDI) technology that exhibits continuous deionization and a high desalting efficiency. A flow-electrode with high capacitance and low resistance is required for achieving an efficient FCDI system with low energy consumption. For developing high-performance flow-electrode, studies should be conducted considering porous materials, conductive additives, and electrolytes constituting the flow-electrode. It was evaluated the desalting performances of flow-electrodes with spherical activated carbon and aqueous electrolytes containing various concentrations of NaCl in the FCDI unit cell for confirming the effect of salt concentration on the electrolyte of a flow-electrode on desalting efficiency. It was verified the necessity of a moderate amount of salt in the flow-electrode for compensating for the reduction in the performance of the flow-electrode, attributed to the resistance of water used as the electrolyte.

An interesting variant of CDI is Membrane -free Cation Intercalation Desalination (CIDI) set. Electrochemical desalination devices that use redox-active cation intercalation electrodes show promise for desalination of salt-rich water resources with high water recovery and low energy consumption. While previous modeling and experiments used ion-exchange membranes to maximize charge efficiency, here a membrane-free alternative is evaluated to reduce capital cost by using a porous diaphragm to separate $NaNiFe(CN)_6$ electrodes [4]:

$$x_{Na}Na^{+} + x_{Na}e^{-} + NaNiFe(CN)_6 \leftrightarrow Na_1 + xNaNi\ e(CN)_6$$

The energy costs in CDI and MCDI are substantially less than for all other deionization methods. The main reasons for this are that: 1) the resulting energy costs are equal to the difference in energy costs between the deionization (charging) stage and the concentration (regeneration) stage, and (2) energy is returned to the CDI or MCDI unit during the regeneration stage, (see Figure 1 [2]).

Recently, a large number of works on research and optimization of processes in CDI have been published. A lot of works was devoted to the investigation of the influence of the porous structure of carbon electrodes, which was studied by the method of BET and the method of standard contact porosimetry (MSCP) [5]. The MSCP makes it possible to investigate also the hydrophilic-hydrophobic properties of materials. It was shown that meso-microporous carbons are more effective for deionization than microporous carbons. It was found that the degree of deionization increases with the hydrophilization of carbons. To do this, they are treated with oxides of titanium, manganese and zinc. A positive effect on the degree of deionization is the treatment of carbons by KOH, HNO_3 and nitrogen. The most common electrode material is activated carbon (AC). However, carbon nanotubes (CNT), graphenes and airgels are also used. In addition to symmetric electrochemical cells, for example, AC-AC, asymmetric cells are also used, for example CNT-CNT (PANI), where PANI is polyaniline

Many studies have been devoted to the removal of various ions from the water: sodium, chlorine, fluorine, chromium, iron, copper, arsenic, zinc, uranium, thiosulphate, organic salts, etc. The types of electrode carbons are selected for the selective removal of certain ions. Quite a lot of work is devoted to mathematical modeling and optimization of processes in CDI [6,7].

The approach that allows to decrease energy consumptions of water purification was considered in [8]. The method provides usage of mosaic membrane (MM) containing both cation and anion exchange fragments instead of glass spacer. Counter-ions inside the membrane ensure rather high ionic conductivity even in pure water. Mosaic membranes based on phenol-

formaldehyde matrices were studied, their electric conductivity and exchange capacity were determined. Deionization in static and dynamic electrochemical cells, which were filled with deionized water and 0.005 M KCl solution respectively, was researched. The mechanism of electric double layer charging inside pores of the electrodes impregnated with pure water has been proposed. Specific energy consumptions for deionization of very diluted solutions are sufficiently lower for the cell containing mosaic membrane than those for the cell with inert glass spacer. Minimum energy consumptions and maximum deionization degree are reached at cell voltage of 1.4 V. Thus, the idea about optimal composition of the MEA for obtaining of pure water has been confirmed experimentally. The MEA has to contain MM and AC electrodes. Highly dispersive AC electrodes have to possess both cation and anion exchange capacity. The other important requirement is high surface conductivity [9]. It should be stressed that MM application to CDI processes of obtaining pure water is one way to solve the problem of their efficiency and minimizing of the energy cost.

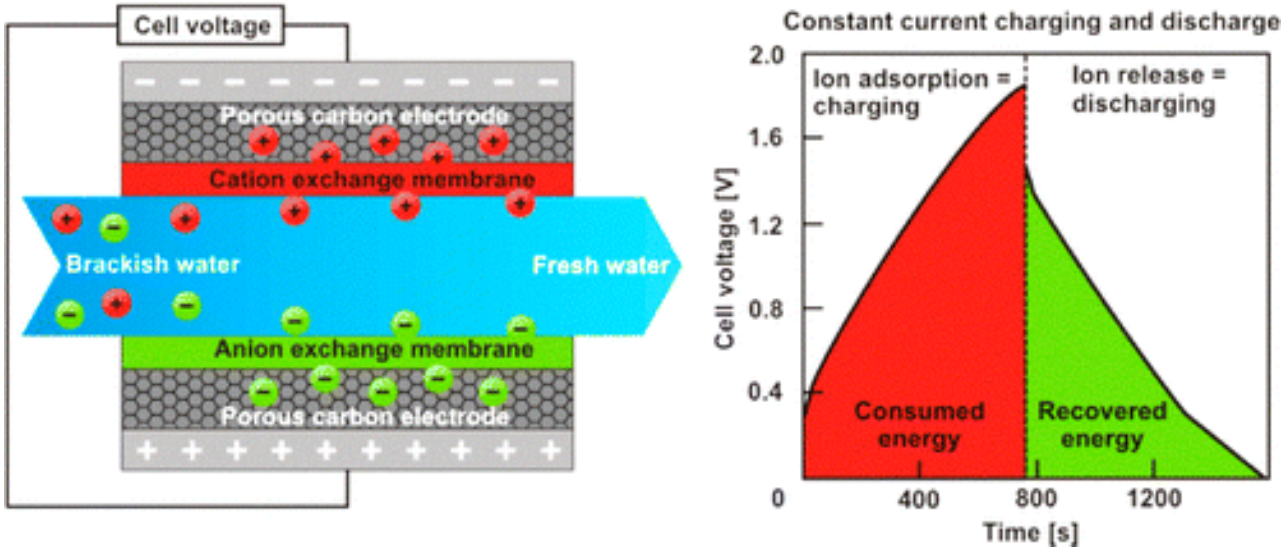


Figure 1 – a) MCDI scheme. b) Consumed energy costs in the deionization stage and the energy released in the regeneration stage [2].

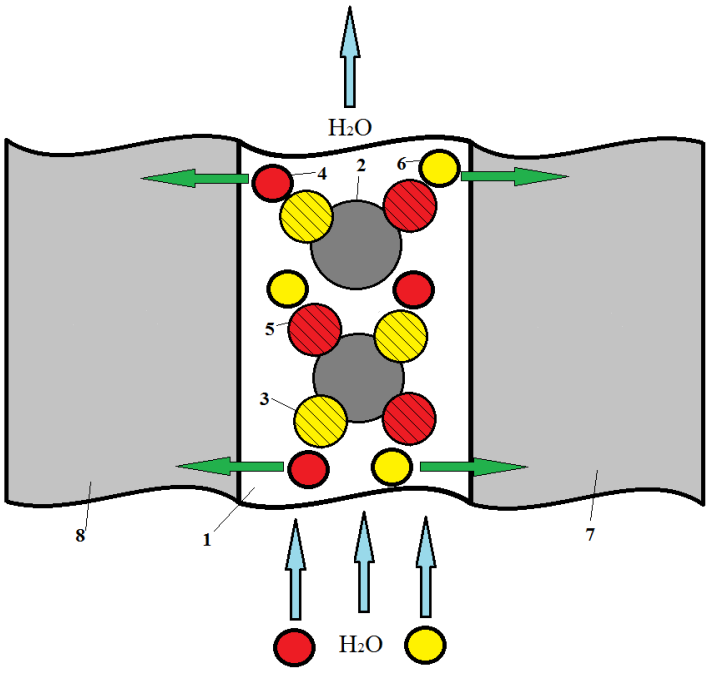


Figure 2 – Structure of MM: 1-polymer matrix; 2- micropores and mesopores; 3 - ositively charged fixed groups in anion-exchanger particles; 4– anions (counter-ions to anion-exchanger); 5 - negatively charged fixed groups in cation-exchanger particles; 6 – cations (counter-ions to cation-exchanger); 7 – cathode; 8 – anode .

Conclusions

As result of many researches CDI and MSD technology holds huge potentials in the desalination fields, if enough research effort is dedicated to it. With the lowest energy consumption and largest energy recovery potential, the CDI technology offers most of the characteristics required for making the best available technology for some-kind-of-water desalination.

References

1. Oren Y.//. Desalination 2008, 228 , p. 10–29.
2. Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment Sustainability Science and Engineering, New York, 2010 Elsevier.
3. Yang S.C., Choi J., Yeo J., Jeon S., Park H., and Kim D.K., Flow-Electrode Capacitive Deionization Using an Aqueous Electrolyte with a High Salt Concentration.// Environ. Sci. Technol., 2016, v.*50* , p. 5892–5899.
4. Smith K.C. Theoretical evaluation of electrochemical cell architectures using cation intercalation electrodes for desalination. // Electroch. Acta , 2017, vol. 230, p, 333–341.
5. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology, Springer Publisher, 2014.
6. Biesheuvel P. M., Porada S., Levi M. and , Bazant M. Z., Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization.// *J Solid State Electrochem* , 2014. vol. 18, p. 1365-1376.
7. Volfkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhalin A.A., Rychagov A.Yu. Sosenkin V.E., Park D, Capacitive deionization of aqueous solutions. modeling and experiments, Desalination and water treatment, 2017, vol.. 69, p. 130- 141.
8. Volfkovich Yu.M., Rychagov A.Yu., Mikhalin A.A., Kardash M.M., Kononenko N.A., Ainetdinov D.V., Shkirskaya, S.A., and V.E. Sosenkin, Capacitive deionization of water using mosaic membrane. // Desalination, 2018. vol. 426, p. 1–10.
9. Volfkovich, Yu. M., Mikhalin, A. A. and Rychagov, A. Yu., Surface Conductivity Measurements for Porous Carbon Electrodes. // Rus. J. Electrochem., 2013.vol. 49, p. 594–598

The work has been supported by Russian Foundation for Basic Research (grant N17-03-00092a)

УДК 544.653:546.56+546.23
ББК 24.57

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕМЕННОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ТИТАНА

THE FORMATION OF ULTRAFINE POWDERS OF COPPER AND SELENIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF VARIABLE VALENCE TITANIUM IONS

Баешов А.Б[1]., Баешова А.К[2]., Кадирбаева А.С[1]., Жылысбаева А.Н[3].
Bayeshova A.K[1]., Bayeshov A.[2], Kadirbayeva A.S., Zh Zhumabay F.M[1]., Kongyratbay A.M[1].

[1]АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского (Казахстан, Алматы),
[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Казахстан, г. Алматы),
[3]Международный гуманитарно-технический университет (Казахстан, Шымкент,)
[1]Kazakh National University named after al-Farabi (Almaty, Kazakhstan),
[2]Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolskiy (Almaty, Kazakhstan)
[3]International Humanitarian Technical University (Shymkent, Kazakhstan)

Аннотация. Методом электролиза исследован процесс восстановления ионов меди (II) в сернокислых растворах в присутствии ионов титана (IV). Установлено, что при катодной поляризации происходит восстановление ионов меди (II) с образованием порошка меди. Одновременно на катоде протекает восстановление ионов титана (IV) с образованием ионов титана (III), и они взаимодействуют в прикатодном пространстве с двухвалентной медью, восстанавливая ее до элементного состояния. В результате образуется дополнительное количество порошка меди и это способствует повышению выхода по току получающегося продукта. Полученные порошки являются ультрадисперсными, так как часть их формируется в результате химической реакции и увеличение размеров частиц на катоде не происходит. Установлено также, что ионы титана (IV) выполняют роль катализатора в процессе восстановления «трудновосстанавливаемых» анионов селена (VI), способствуя образованию элементного селена.
Ключевые слова: порошок меди, ионы титана (IV), селенат-ионы.

Abstract. The process of copper (II) ions reduction in sulfuric acid solutions in the presence of titanium (IV) ions was studied by electrolysis. It was established that during cathodic polarization, copper (II) ions are reduced to form copper powder. Simultaneously, titanium (IV) ions are reduced at the cathode to form titanium (III) ions, and they interact in the near-cathode space with bivalent copper, restoring it to the elemental state. As a result, an additional amount of copper powder is formed and this contributes to an increase in the current output of the resulting product. The obtained powders are ultradispersed, since some of them are formed as a result of a chemical reaction and an increase in the particle size at the cathode does not occur. It was also found that titanium (IV) ions act as a catalyst in the reduction of "hard-to-reduce" selenium (VI) anions, contributing to the formation of elemental selenium.
Keywords: copper powder, titanium (IV) ions, selenate ions.

Как известно, при катодном восстановлении ионов меди (II) в сернокислых растворах при плотности тока, выше предельной, происходит образование дисперсного порошка меди [1-4]. Неизбежно сопутствующей становится реакция разряда ионов водорода. В целом на электроде протекают два процесса:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0} \quad (1)$$

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \uparrow \quad (2)$$

Вследствие протекания побочного процесса (реакция 2), выход по току основного процесса, (1) всегда ниже 100%, а на практике до 20-30% тока затрачивается на выделение

водорода [5,6]. При осуществлении известных способов, частицы порошков имеют размеры в пределах 100-150 мкм. В некоторых исследованиях авторы сообщают, что путем оптимизации состава электролита получены порошки меди, содержащие значительное количество частиц наноразмеров. Наибольший эффект повышения дисперсности частиц достигнут при введении в электролит желатина. Однако порошки подвергаются окислению. И в этой связи рекомендуют добавлять две еще и бензотриазол [7]. Только тогда удается химически стабилизировать частицы.

Целью нашей работы является повышение выхода по току медного порошка и увеличение его дисперсности путем введения в электролит ионов четырехвалентного титана.

При введении ионов титана (IV) в электролит, содержащий ионы меди (II), на катоде происходит их восстановление совместно с протеканием реакции (1):

$$TiO^{2+} + 2H^{+} + e \rightarrow Ti^{3+} + H_2O \quad (3)$$

Образующиеся ионы титана (III) в прикатодном пространстве взаимодействуют с ионами меди (II):

$$Cu^{2+} + 2Ti^{3+} + 2H_2O \rightarrow Cu^{0} + 2TiO^{2+} + 4H^{+} \quad (4)$$

Вследствие протекания реакции (4) образуется дополнительное количество медного порошка и выход по току соответственно растет. Одновременно регенерируются ионы титана (IV), которые снова участвуют в процессе формирования порошка, т.е осуществляется электрокаталитический цикл. Та часть тока, которая в существующем способе полностью затрачивалась на выделение водорода при введении ионов титана (IV) в основном расходуется на их восстановление и, соответственно, на образование порошка меди. Таким образом, бесспорно, выход по току повышается.

Исследовано влияние концентрации ионов титана (IV), меди (II), серной кислоты и плотности тока на катодный выход по току образования медного порошка. Установлено, что в присутствии ионов титана (IV), выход по току порошка меди заметно возрастает. К тому же, частицы полученного порошка обладают размерами намного меньше, т.е. порошки являются мелкодисперсными. Высокая дисперсность (менее 1 мкм) полученных порошков объясняется тем, что механизм формирования порошка отличается от известного и в данном случае реакция носит химическую природу (реакция 4).

В таблице 1 приведены данные, характеризующие влияние концентрации титана (IV) на выход по току восстановления меди (II) при различных плотностях тока. При добавлении ионов титана (IV) в раствор выход по току (ВТ) увеличивается на 15-18% в зависимости от плотности тока, а при концентрации титана (IV), выше 4 г/л, ВТ практически не изменяется. На наш взгляд, это свидетельствует о каталитическом действии ионов титана (IV). Как видно из реакции (4), в ходе процесса ионы титана (IV) постоянно регенерируются, следовательно, при определенной их концентрации наступает время, когда скорость диффузии уже не определяется общей концентрацией данных ионов. Регенерированные ионы титана (IV) обеспечивают максимальную необходимую концентрацию в прикатодном слое.

Таблица 1 – Влияние концентрации ионов титана (IV) на выход по току порошка меди при при разных плотностях тока (H_2SO_4 -100 г/л, Cu(II) – 8,0 г/л, τ=1 час)

Ti (IV), г/л		0	2,0	4,0	6,0	8,0
ВТ, %	i = 2000 А/м^2,	75,0	91,2	98,4	98,2	98,5
	i = 5000 А/м^2	60,2	84,2	90,4	91,2	91,5

Экспериментально показано, что при увеличении концентрации ионов меди (II) в растворе ВТ медного порошка возрастает (таблица 2). В присутствии ионов титана (IV) эта тенденция сохраняется, однако при этом выход по току значительно выше и даже при низких концентрациях меди (II) (при 4 г/л) достигает 80-84%.

Таблица 2 – Зависимость выхода порошка меди по току от концентрации ионов меди (II) в отсутствии и в присутствии ионов титана (IV) при i = 5000 А/м^2, H_2SO_4 -100 г/л, τ=1 час)

Cu(II), г/л		2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
ВТ, %	Ti (IV)=0 г/л	30,2	41,5	52,5	60,2	68,7
	Ti (IV)=4,0 г/л	52,3	80,6	83,3	90,4	93,4

Как видно из таблицы 3, с увеличением плотности тока ВТ медного порошка снижается. Такое же изменение наблюдается и в присутствии ионов титана (IV), однако величина его при этом намного выше. Например, при плотности тока, равной 5000 А/м^2, в присутствии ионов титана (IV) ВТ достигает 83%. Следовательно, можно резко повысить скорость процесса, не снижая выход по току.

Таблица 3 – Зависимость выхода порошка меди по току от плотности тока в отсутствии и в присутствии ионов титана (IV) при H_2SO_4 -100 г/л, Cu(II) – 8 г/л, τ=1 час)

i , А/м^2		1000	2000	3000	4000	5000
ВТ, %	Ti (IV)=0 г/л	84,5	75,0	63,4	58,2	93,4
	Ti (IV)=4,0 г/л	98,5	98,4	90,1	87,3	90,2

Изменение концентрации серной кислоты в пределах 50-150 г/л практически не влияет на выход по току медного порошка.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что можно повысить выход по току медного порошка путем добавления в электролит ионов титана (IV), выполняющих роль катализатора. На рисунке 1 приведена микрофотография порошков меди, полученных в присутствии ионов титана (IV) в электролите. Порошки получаются ультрадисперсными, размеры их частиц составляют менее 1 мкм.

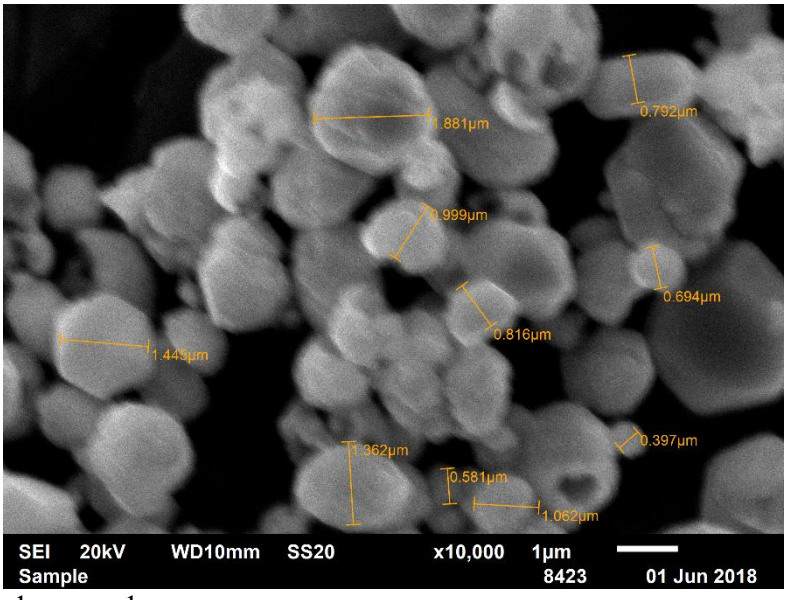


Рисунок 1 – микрофотография порошков меди, полученных в присутствии ионов титана (IV) (фотография получена с помощью электронного микроскопа при увеличении в 10000 раз

Роль ионов титана (IV) в качестве катализатора процессов восстановления можно увидеть и при восстановлении «трудновосстанавливаемых» анионов селена (VI) или селенат-ионов. Известные исследователи [8,9] в данной отрасли считают селенат-ионы «невосстанавливаемыми». Наши исследования показали, что в присутствии ионов титана (IV) селенат-ионы восстанавливаются с образованием элементного селена при комнатной

температуре. Протекающие при электролизе процессы можно изобразить следующими реакциями:

На катоде:

$$TiO^{2+} + 2H^{+} + e \rightarrow Ti^{3+} + H_2O \quad (5)$$

Далее ионы трехвалентного титана в прикатодном пространстве восстанавливают селенат-ионы:

$$6Ti^{3+} + SeO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Se + 6TiO^{2+} + 4H_2O \quad (6)$$

В результате образуется элементный селен, а ионы титана регенерируются, вновь разряжаясь на катоде. Таким образом, ионы титана (IV) являются катализаторами процесса.

Для того, чтобы показать зависимости выхода по току восстановления селена (VI) от некоторых параметров электролиза, были проведены опыты в термостатированном электролизере с разделением анодного и катодного пространств диафрагмой из пористого стекла. В качестве катода использована титановая пластина, в качестве анода – графит. Исходная концентрация селена (VI) во всех опытах была равна 12,5 г/л. Как видно из таблицы 4, в сернокислом растворе концентрация ионов титана (IV) оказывает существенное влияние на выход по току восстановления селенат-ионов.

Таблица 4 – Зависимость выхода селена по току от концентрации селена (VI) при $i_к$ = 100 А/м^2, H_2SO_4 -100 г/л, Ti (IV) = 12,5 г/л, τ=1 час)

Se (VI), г/л	5	10	20	30	40
ВТ,%	32,5	51,3	72,4	86,6	98,5

С увеличением концентрации ионов титана (IV) в растворе увеличивается ВТ восстановления селенат-ионов до элементарного селена (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость выхода селена по току от концентрации ионов титана (IV) при $i_к$ = 100 А/м^2, H_2SO_4 -100 г/л, Se (VI) = 2,5 г/л, τ=1 час)

Ti (IV), г/л	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
ВТ,%	47,8	78,2	83,4	92,6	92,3

По данным Коровина [10] электрокатализ – это изменение скорости электрохимической реакции под влиянием катализатора. Авторы [11,12] к электрокаталитическим относят процессы, при которых переходное состояние по крайней мере одной из электрохимических реакции, реализуется при участии компонента системы, стехиометрически не связанного с процессом, но изменяющего кинетические особенности последнего. Этим компонентом – могут быть материал электрода, молекулы растворителя или ионы электролита. В нашем случае роль катализатора играют ионы титана (IV).

Значение стандартного потенциала позволяет полагать, что при катодном восстановлении титана (IV) продуктом реакции могут являться двухвалентные ионы титана, в этой связи можно полагать, что они также могут участвовать в химической стадии реакции восстановления анионов селена (VI) в прикатодном пространстве:

$$3Ti^{2+} + SeO_4^{2-} + 2H^{+} \rightarrow Se + 3TiO^{2+} + H_2O \quad (7)$$

Полученные экспериментальные данные подтверждают высказанное выше суждение о механизме влияния титана (IV) на восстановление селена (VI).

С увеличением продполжительности электролиза выход по току снижается, так как со временем в ходе электролиза концентрация селена (VI) в растворе уменьшается. Восстановление селена (VI) происходит по химической реакции в приэлектродном пространстве, поэтому влияние на скорость этой реакции будет оказывать диффузия селенат-ионов в прикатодный слой. С понижением концентрации ионов селена (VI) уменьшается и скорость их диффузии и, соответственно, выход по току. С увеличением концентрации селена (VI), выход по току восстановления селена (VI) резко возрастает.

Таким образом, восстановление ионов меди (II) и трудновосстанавливаемых анионов селена (VI) в присутствии переменновалентных катионов титана (IV), выполняющих роль катализатора, имеет важное значение для получения ультрадисперсных порошков меди и извлечения селена из селенсодержащих растворов в элементном виде.

Список использованной литературы

1. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия. 1972. 528 с.
2. Кудра О.К., Гитман Е.Б. Электролитическое получение металлических порошков. Киев: Изд-во АН УССР. 1952. 144 с.
3. Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. М.: Металлургия. 1971. 134 с.
4. Либенсон Г.А.Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия. 1987. 207 с.
5. Соболь С.И., Виноградов Г.А. и др. Производство медных порошков и проката. Цветметинформация. М.: 1966. 83 с.
6. Кудрявцев Н.Т., Михайлов И.И., Новиков Л.А. Получение высокодисперсного медного порошка // Порошковая металлургия, 1963. № 3. С.18-24.
7. Внуков А.А., Демченко Е.И. Особенности получения медных электролитических порошков с повышенным содержанием в них нанофракции // Вестник Харьковского автомобильно-дорожного университета, 2010. № 51. С.1-4.
8. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука. 1989. 172 с.
9. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. М.: 1977. 296 с.
10. Коровин Н.В. Некоторые проблемы электрокатализа // Тр. Моск. Энергетического института. Электрохимия. М.: 1972. Вып.112. С.3-18.
11. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Роль промежуточных хемосорбированных частиц в электрокатализе // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1974. Ч.2. С.323-325.
12. Багоцкий В.С. Основные проблемы электрокатализа // Проблемы электрокатализа. М.: Наука.1980. С.5-23

References

1. Kiparisov, S.S., & Libenson G.A. *Powder metallurgy*. M.:Metallurgy. 1972. 528 p.
2. Kudra O.K., & Gitman E.B. *Electrolytic production of metal powders*. Kiev:Publishing house of the Academy of Sciences of USSR. 1952. 144 p.
3. Nomberg M.I. *Production of copper powder by electrolytic method*. M.: Metallurgy. 1971. 134 p.
4. Libenson G.A. *Fundamentals of powder metallurgy*. M.: Metallurgy. 1987. 207 p.
5. Sobol S.I., Vinogradov G.A., etc. *Production of copper powders and rental* // Central research Institute of information and technical economic research of non-ferrous metallurgy. M.: 1966. 83 p.
6. Kudryavtsev N.T., Mikhailov I.I., & Novikov L.A. *Obtaining highly dispersed copper powder* // Powder metallurgy. 1963. No. 3. Pp. 18-24.
7. Vnukov A.A., & Demchenko E.I. *Features of copper electrolytic powders with a high content of nanofraction* // Bulletin of Kharkov National Automobile and Highway University. 2010. No. 51. Pp. 1- 7
8. Bayeshov A., Zhurinov M.Zh., & Zhdanov S.I. *Electrochemistry of selenium, tellurium, and polonium*. Science of the Kazakh SSR. 1989. 172 p.
9. Grayver T.N., Zaitseva I.G., & Kosover V.M, *Selenium and tellurium*. M.: 1977. 296 p.
10. Korovin N.V., *Some problems of electrocatalysis* // Works Moscow energy Institute. Electrochemistry. M.: 1972. Issue.112. Pp. 3-18
11.Vasiliev Yu.B., & Bagotsky V.S. The role of intermediate chemisorbed particles in electrocatalysis // Catalytic reactions in the liquid phase of Alma-Ata: Scince. 1974. Part 2. Pp. 323-325.
12. Bagotskiy V.C. *Main issues of electrocatalysis* // Problems of electrocatalysis. M.; Science, 1980. Pp. 5-23.

УДК 544.653.2
ББК 24.57

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА СПЛАВАХ AG-ZN
OXIDE NANOFILMS ON AG-ZN ALLOYS

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

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

Аннотация. На сплавах Ag-Zn с концентрацией цинка X_{Zn} = 5-30 ат.% анодно сформирован оксид Ag(I) в 0,1 М КОН. С ростом X_{Zn} концентрация донорных дефектов в оксиде и плотность распределения частиц оксида по поверхности увеличивается, а их размер уменьшается.
Ключевые слова: оксид серебра, анодное окисление, фототок, фотопотенциал.

Abstract. Ag (I) oxide was anodically formed in 0.1 M KOH on Ag-Zn alloys with X_{Zn} = 5-30 at.%. With an increase in X_{Zn}, the concentration of donor defects in the oxide increases, the size of the oxide particles decreases, and their density on the surface increases.
Key words: silver oxide, anodic oxidation, photocurrent, photopotential.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические исследования анодного растворения сплавов включают несколько важных аспектов. Во-первых, следует учитывать селективный характер растворения, когда компоненты переходят в раствор со скоростями, не пропорциональными их объемному содержанию в сплаве [1-3]. Данный процесс сопровождается изменениями химического состава и энергетического состояния поверхностной зоны сплава за счет ее обогащения электроположительным компонентом и сверхравновесными вакансиями. Во-вторых, активное растворение материала электрода зачастую сопровождается формированием на его поверхности труднорастворимых продуктов окисления [4-6]. Наконец, помимо сугубо электрохимического механизма окисления нередко появляется возможность химического растворения либо компонентов сплава, либо нерастворимых продуктов их электрохимического окисления.

Широкий спектр реакций, протекающих параллельно и последовательно при электрохимическом окислении сплавов, приводит к выводу о необходимости выбора какой-либо модельной системы. Для изучения кинетики анодного оксидообразования и определения параметров оксида весьма удобной является система $Ag|OH^-(H_2O)$. Основным устойчивым продуктом первой одноэлектронной ступени анодного окисления серебра является оксид Ag(I). Потенциал образования оксида Ag(II) заметно положительнее, что позволяет изучать кинетику образования оксидов раздельно. Для изучения взаимовлияния процессов селективного растворения (СР) и оксидообразования предлагается использовать систему $Ag\text{-}Zn|OH^-(H_2O)$. Закономерности СР сплавов серебра с цинком достаточно подробно изучены [2, 3, 7]. Много работ посвящено и вопросам анодного формирования оксидов на серебре [6, 8, 9] и цинке [10-12]. Свойства самих оксидов данных металлов интенсивно изучаются в связи с развитием технологий получения новых функциональных материалов, зачастую наноразмерного масштаба. Оксиды Ag_2O и AgO привлекают внимание как материалы для изготовления солнечных элементов и фотовольтаических устройств благодаря оптимальным значениям ширины запрещенной зоны [13]. Кроме того, наночастицы оксида серебра Ag_2O применяются в качестве катализаторов [14]. Новый виток научных исследований, посвященных свойствам оксида цинка, вызван прогрессом в синтезе наноструктур и гетеросоединений на его основе [15].

Цель данной работы – выявить взаимовлияние химического состава и энергетического состояния поверхности сплава на кинетику анодного роста оксида и его свойства.

Предполагается, что выявление подобного рода зависимостей позволит сделать заключение о преобладающем маршруте анодного формирования оксида, а именно – прямое электрохимическое окисление или растворение/обратное осаждение. Единое мнение по этому вопросу все еще не сформировано [8], поскольку с термодинамической точки зрения указанные маршруты неразличимы. Наличие зависимости кинетических особенностей анодного роста тонких оксидных пленок, а также параметров сформированных оксидов от структурно-химического состояния поверхности электрода может служить косвенным свидетельством преобладания прямого электрохимического окисления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гомогенные поликристаллические сплавы для изготовления рабочих электродов получены термическим сплавлением серебра и цинка (чистота металлов 99,99 мас. %) в течение не менее двух часов при 1000 ºС. Фазовый состав сплавов (α-фаза) определен при помощи рентгеновского дифрактометра Empyrean B.V. (PANalytica, Нидерланды). Сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LV, совмещенный с системой микроанализа INCA Energy 250 (JEOL, Япония), применен для изучения морфологии поверхности образцов и подтверждения их химического состава.

Электрохимические исследования выполнены на компьютеризированном потенциостатическом комплексе IPC-Compact в растворе 0,1 М KOH, приготовленном на бидистиллированной воде и деаэрированном барботажем аргона.

Фотоэлектрохимические эксперименты выполнены при помощи потенциостата Compact Photo Edition, который характеризуется диапазоном 5-1200 нА по фототоку и 0,5-1500 мкВ по фотопотенциалу. В качестве источника импульсного освещения применялся сверхяркий квазимонохроматический светодиод LIGITEK с длиной волны λ = 470 нм. Плотность светового потока Φ_0 составила $1{,}65 \cdot 10^{-14}$ фотон $с^{-1}$ $см^{-2}$. Анодную поляризацию с синхронной регистрацией тока поляризации и фототока проводили в течение 30 минут. Измерения фотопотенциала начинали непосредственно после отключения потенциостатической поляризации. Плотности тока и фототока рассчитаны на единицу геометрической поверхности электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в 0,1 М KOH равновесные потенциалы образования $Zn(OH)_2$ на цинке и Ag_2O на серебре составляют –1,18 и 0,41 В соответственно, то можно полагать, что при потенциалах анодного формирования оксида Ag(I) на поверхности сплавов Ag-Zn присутствует гидроксид цинка, либо продукт его дегидратации – оксид цинка ZnO. Однако как сам цинк, так и труднорастворимые продукты его окисления способны химически растворяться в щелочах с образованием гидроксокомплексов [10-12]. Толщина пленки зависит от потенциала, концентрации цинка в исходном сплаве и растворе.

Вольтамперограммы, полученные на сплавах в широком диапазоне потенциалов, характеризуются наличием двух анодных максимумов A1 и A2 формирования оксидов Ag(I) и Ag(II) и двух катодных максимумов C1 и C2 их восстановления (рис. 1а).

Исследование процессов образования и восстановления оксида Ag(I) возможно при уменьшении потенциала реверса до значений, исключающих формирование оксида Ag(II). Полученные вольтамперограммы демонстрируют смещение потенциалов анодного A1 и катодного C1 пиков в сторону более отрицательных значений с увеличением концентрации цинка в сплаве (рис. 1б). В ряде случаев анодному максимуму A1 предшествует плечо A0, связанное с образованием подслоя AgOH. Наиболее четко эта ситуация проявляется на вольтамперограмме сплава Ag30Zn: здесь удается наблюдать расщепление не только анодного, но и катодного пика.

Почти сразу после включения поляризации при потенциалах формирования оксида Ag(I) на сплавах регистрируется положительный фототок при импульсном освещении (рис. 2а).

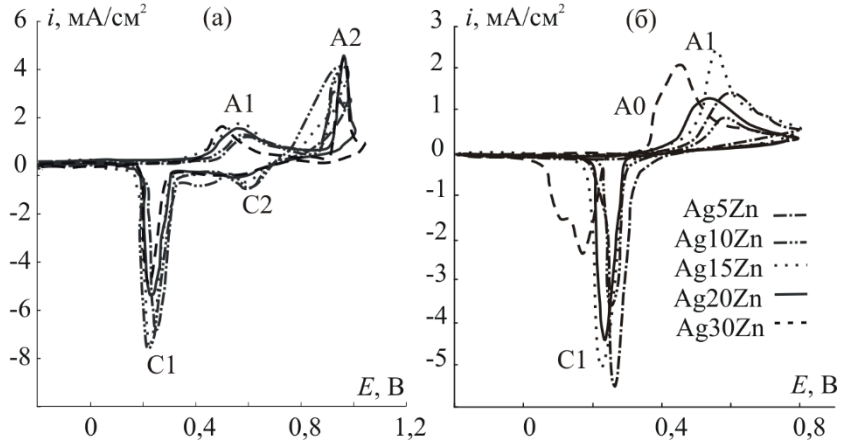


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы сплавов Ag-Zn в 0,1 М KOH в широкой области потенциалов (а) и в области потенциалов формирования оксида Ag(I) (б)

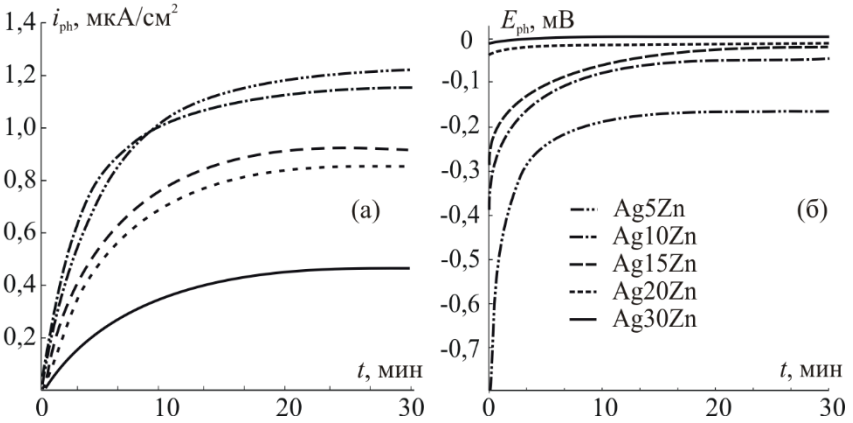


Рисунок 2 – Фототок (а) и фотопотенциал (б) в оксиде Ag(I), анодно сформированном на сплавах Ag-Zn в 0,1 М KOH при потенциалах E, указанных в табл. 1

Сам факт появления фототока свидетельствует о наличии полупроводниковой фазы на поверхности электрода. Положительный знак фототока указывает на n-тип проводимости, обусловленный преобладанием донорных дефектов в структуре данной фазы. По мере накопления заряда и утолщения анодной пленки оксида Ag(I) положительный фототок достаточно быстро возрастает, приближаясь к некоторому стационарному значению. Такая форма зависимости характерна для тонких полупроводниковых пленок, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряда (ОПЗ) [6]. Численная обработка зависимости фототока от толщины пленки оксида Ag(I) в соответствии с теорией, изложенной в [6], позволяет получить набор оптических и структурных параметров (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры оксида Ag(I), сформированного при различных потенциалах E на сплавах Ag-Zn

X_{Zn}, ат.%	E, В	i_{ph}^{max}, мкА/см^2	$\alpha \cdot 10^{-5}$ см$^{-1}$	W, нм	$N_D \cdot 10^{-15}$ см$^{-3}$	L_D, нм
5	0,55	2,29	0,7	321	2,1	78
10	0,53	2,14	1,2	187	5,6	47
15	0,51	1,67	1,7	136	9,5	36
20	0,49	0,98	1,8	129	9,4	37
30	0,47	0,45	2,5	93	15,9	29

С увеличением концентрации цинка в сплаве X_{Zn} максимальный фототок i_{ph}^{max}, ширина ОПЗ W и дебаевская длина экранирования L_D уменьшаются, тогда как показатель поглощения света α и концентрация донорных дефектов N_D увеличиваются. Таким образом, на сплавах Ag-Zn с относительно высоким содержанием цинка формируются более разупорядоченные оксидные пленки.

Сразу после отключения поляризации регистрируется отрицательный фотопотенциал, абсолютное значение которого снижается как во времени, так и с ростом X_{Zn} (рис. 2б). Отрицательный знак фотопотенциала свидетельствует об n-типе проводимости оксидной фазы, что согласуется с результатами измерения фототока. Уменьшение абсолютного значения фотопотенциала со временем, скорее всего указывает на возможность утонения оксидной пленки за счет ее химического растворения в щелочном растворе.

Информация о морфологических особенностях формирующихся анодных пленок получена по результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 3а). Распределение частиц по размерам одномодальное (рис. 3б). Диаметр d отдельных частиц оксида, сформированных на чистом серебре, составляет около 35 нм. При переходе к сплавам диаметр частиц оксида уменьшается, составляя 10-25 нм. Плотность распределения частиц P (табл. 2) заметно возрастает при переходе от серебра к сплавам Ag-Zn и с ростом X_{Zn}, что косвенно указывает на увеличение поверхностной концентрации активных центров.

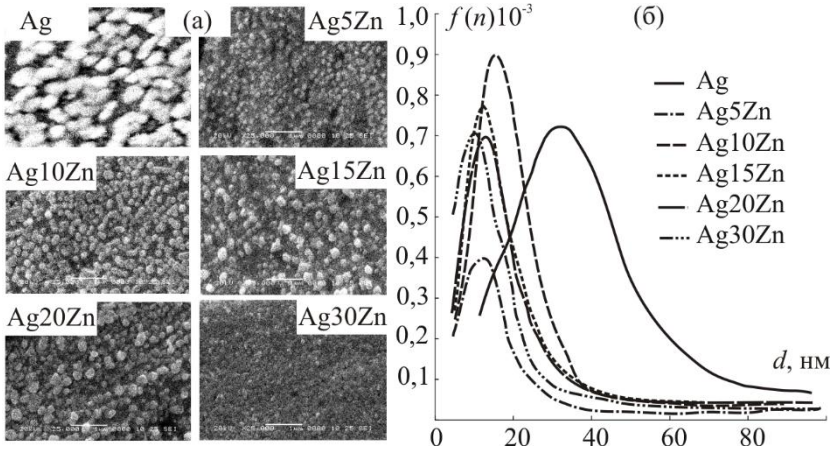


Рисунок 3 – СЭМ-изображения (а) и функции распределения по размерам (б) частиц оксида Ag(I) на серебре и сплавах Ag-Zn

Таблица 2 – Плотность распределения частиц оксида Ag(I) по поверхности сплавов Ag-Zn

Электрод	Ag	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
P, мкм$^{-2}$	13	83	97	110	103	201

ВЫВОДЫ

1. Оксид Ag(I), анодно сформированный на серебре и сплавах Ag-Zn, характеризуется n-типом проводимости, обусловленным преобладанием донорных дефектов. С ростом X_{Zn} концентрация донорных дефектов и коэффициент оптического поглощения в анодно сформированном оксиде повышаются, тогда как значения максимального фототока и фотопотенциала, а также ширины области пространственного заряда и дебаевской длины экранирования снижаются.

2. Оксид Ag(I), анодно сформированный на сплавах Ag-Zn в щелочной среде, обладает островковой структурой. Плотность распределения анодно сформированного оксида по

поверхности электрода повышается с ростом концентрации цинка, а размеры отдельных частиц уменьшаются.

3. Зависимость структурно-морфологических характеристик анодно сформированного оксида Ag(I) от концентрации цинка в сплавах системы Ag-Zn позволяет сделать вывод о преобладании прямого маршрута оксидообразования, по крайней мере, на его начальных стадиях, пока толщина оксидной пленки не велика.

Список использованной литературы

1. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов, Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 1983. 166 с.
2. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов, Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 1988. 402 с.
3. Козадеров О.А., Введенский А.В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов, Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2004. 288 с.
4. McCafferty E. Introduction to Corrosion Science, New York: Springer, 2010. 583 p.
5. Kaesche H. Corrosion of metals, Berlin: Springer-Verlag, 2012. 594 p.
6. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А., Ганжа С.В. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах: кинетика анодного формирования и фотоэлектрохимические свойства, Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2016. 296 с.
7. Vvedenskii A.V., Kozaderov O.A. Linear Voltammetry of Anodic Selective Dissolution of Homogeneous Metallic Alloys, in book: Voltammetry: Theory, Types and Applications / Y. Saito and T. Kikuchi, Eds, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. p. 363.
8. Liu H.T., Xia X., Guo Z.P. A novel silver oxide electrode and its charge-discharge performance // J. Appl. Electrochem. 2012. V. 32, № 3. P. 275-279.
9. Assaf F.H., Abd El-Rehim S.S., Zaky A. Cyclic voltammetric behavior of α brass in alkaline media // Brit. Corr. J. 2001. V. 36, № 2. P. 143-150.
10. Xiaoge G.Z. Corrosion and Electrochemistry of Zinc, New York: Springer, 1996. 474 p.
11. Протасова И.В., Недобежкина Л.А. Особенности растворения цинка при анодной поляризации в растворах гидроксида натрия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 91-101.
12. Андрухив А.И., Бачаев А.А., Чиянов А.А., Бандуркин Д.В. Влияние промежуточных соединений цинка, образующихся при его анодном растворении, на показатели электродных процессов и свойства цинкатных растворов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. Т. 1, № 5. С. 97-104.
13. Ferretti A. M., Ponti A., Molteni G. Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide–alkyne cycloaddition // Tetrahedron Letters. 2015. V. 56, № 42. P. 5727-5730.
14. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z. Controlled in situ fabrication of Ag_2O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells // Dalton Trans. 2014. V.43, № 29. P. 11333-11338.
15. Klingshirn C.F., Meyer B.K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Berlin: Springer, 2010. 374 p.

УДК 546.65:546.817
ББК 24.57

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА С БИПОЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ ДЛЯ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИИ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА

THE USE OF ELECTROLYSIS WITH A BIPOLAR CONNECTION AT POLARIZATION BY ALTERNATING CURRENT FOR THE SYNTHESIS OF SOME COMPOUND OF IRON AND LEAD

Баешова А.К[1]., Баешов А.Б[2]., Жумабай Ф.М[1]., Коныратбай А.М[1].
Bayeshova A.K[1]., Bayeshov A.[2], Zhumabay F.M[1]., Kongyratbay A.M[1].

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Казахстан, г. Алматы),
[2]АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского (Казахстан, г. Алматы)
[1]Kazakh National University named after al-Farabi (Almaty, Kazakhstan),
[2]Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolskiy (Almaty, Kazakhstan)

Аннотация: Впервые исследовано электрохимическое поведение свинцовых и железных электродов при поляризации переменным током промышленной частоты с использованием биполярного соединения. Показано, что ионы двухвалентного свинца, образовавшиеся в приэлектродном пространстве, взаимодействуют с сульфат-анионами с образованием сульфата свинца (II). При использовании биполярного соединения реакция окисления свинца протекает и на тех электродах, которые непосредственно не присоединены к источнику тока. Сравнение результатов электролиза показало, что при проведении электролиза с использованием двух монополярных и трех биполярных электродов процесс окисления свинца в серной кислоте с образованием сульфата свинца интенсифицируется более, чем в 2,4 раза по сравнению с электролизом, проведенным только с монополярными электродами.

В случае электролиза с применением биполярного соединения железных электродов в сернокислых растворах происходит образование сульфата железа (II). Интенсивность растворения железных электродов по сравнению с электролизом под действием постоянного тока выше практически в 3 раза.
Ключевые слова: свинец, железо, биполярные электроды, переменный ток.

Abstract: For the first time the electrochemical behavior of lead and iron electrodes during the polarization by alternating current of industrial frequency using a bipolar compound was investigated. It is shown that the ions of divalent lead formed in the near-electrode space interact with sulfate anions to form lead (II) sulfate. When using a bipolar connection, the oxidation reaction of lead occurs on those electrodes that are not directly connected to the current source. Comparison of the results of electrolysis showed that during the electrolysis using two monopolar and three bipolar electrodes, the oxidation of lead in sulfuric acid with the formation of lead sulfate is intensified more than 2.4 times compared to electrolysis carried out only with monopolar electrodes.

In the case of electrolysis using a bipolar compound of iron electrodes in sulfuric acid solutions is the formation of iron (II) sulfate. The intensity of dissolution of iron electrodes compared with electrolysis under direct current is higher by almost 3 times.
Key words: lead, iron, bipolar electrodes, alternating current.

В электрохимической практике применяются электролизеры с моно- и биполярным включением электродов в цепь постоянного тока [1]. При монополярной схеме все электроды одного знака присоединены к соответствующему полюсу источника тока. При биполярной схеме включения электродов ток подводят только к двум электродам, условно их называют крайними, они являются монополярными электродами. Все другие электроды располагают между крайними монополярными электродами. Эти промежуточные электроды и называются биполярными. Они не имеют токоподводов, у них одна сторона является

катодом, а другая – анодом. Отмечают [2], что когда подается достаточное напряжение на электролизер, в который погружен биполярный электрод (БПЭ), на противоположных сторонах БПЭ одновременно протекают реакции окисления и восстановления. В данном случае для протекания процессов окисления и восстановления не требуется прямое электрическое контактирование с источником тока.

Известно, что биполярное соединение электродов широко распространено в электролизе воды [3,4]. Практика показала преимущества электролизеров с биполярными электродами, которые заключаются в компактности конструкции, в отсутствии необходимости подводить ток к каждому электроду, в возможности накладывать большие напряжения.

Кроме того, есть данные [5], свидетельствующие о возможности применения биполярных электродов в очистке воды от фторид-ионов. В обзоре [6] подчеркивают, что в последние два десятилетия биполярное соединение электродов вызывает большой интерес, благодаря использованию в нескольких областях - от материаловедения до зондирования.В этом же обзоре представлены новые примеры применения биполярных электродов, сфокусированные на зондировании, электротрансплантации, электроосаждении.

Специалистами [7] продемонстрировано, что биполярное соединение электродов может быть использовано для высокопроизводительных коррозионных испытаний, охватывающих широкий диапазон потенциалов в одном эксперименте, и что это, в сочетании с быстрым анализом изображений, представляет собой простой и удобный способ исследования коррозионных свойств проводящих материалов.

В работе [8] авторами приведены результаты эксперимента, в котором электролиз проводили, вращая биполярный электрод в постоянном электрическом поле между крайними электродами. Такой подход обеспечивает возникновение переменной поляризации с определенной частотой, причем частота зависит от скорости вращения.

Необходимо отметить, что в известных источниках литературы описано применение биполярного соединения электродов при поляризации постоянным током.

Целью нашей работы является исследование поведения биполярных свинцовых и железных электродов при поляризации переменным током с промышленной частотой 50 Гц. Отмечаем: ранее нами было показано [9,10], что при поляризации ряда металлов переменным током стало возможным синтезировать их различные соединения.

Для проведения исследований использована установка, изображенная на рисунке 1. Установка состоит из электролизера (1), в котором установлены два крайних монополярных (2) и три (3) биполярных свинцовых электрода. Электрический ток необходимой силы подавался через ЛАТР, величина тока измерялась амперметром. В качестве электродов использованы пластины из свинца марки С-1, растворы электролита были приготовлены из серной кислоты марки «х.ч.».

Электролиз проводили при поляризации переменным током промышленной частоты (50 Гц). К источнику тока были присоединены два электрода, расположенные ближе к стенке электролизера, которые условно называются «крайними». Между ними были установлены вертикально и параллельно друг-другу еще три электрода. Перед экспериментом электроды из свинца тщательно зачищали с помощью наждачной бумаги, промывали водой и обрабатывали спиртом. После проведения электролиза определяли убыль массы электродов путем взвешивания.

При переменнотоковой поляризации свинца в анодном полупериоде сначала протекает реакция, которая имеет более отрицательный потенциал, т.е. реакция окисления свинца до двухвалентного состояния:

$$Pb^0 - 2e \rightarrow Pb^{2+} \quad (1)$$

Далее в считанные доли секунды анодный полупериод сменяется катодным полупериодом, т.е. свинцовый электрод становится катодом и на его поверхности выделяется водород:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow \quad (2)$$

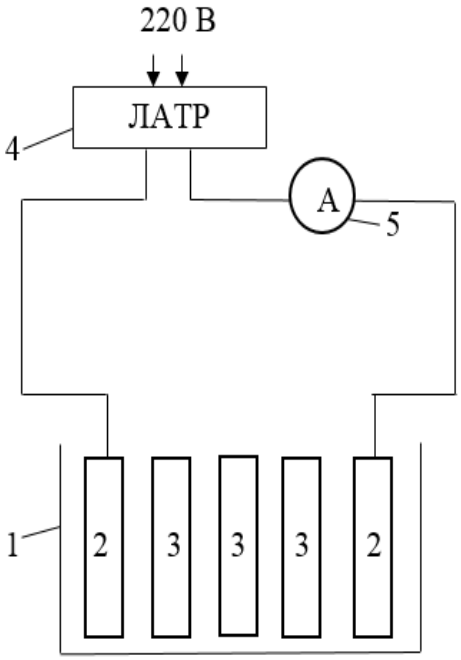


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для проведения электролиза с биполярными электродами при поляризации переменным током: 1 – электролизер, 2 – монополярные электроды, 3 –биполярные электроды, 4 –ЛАТР, 5 –амперметр

Ионы двухвалентного свинца, образовавшиеся в приэлектродном пространстве взаимодействуют с сульфат-анионами. Благодаря низкому значению произведения растворимости ($1{,}6 \cdot 10^{-8}$) сульфат свинца (II) выпадает в осадок на дно электролизера.

Пузырьки выделяющегося водорода уносят кристаллы образующегося сульфата свинца от поверхности электрода. Описанные процессы периодически повторяются с изменением направления тока в зависимости от его частоты, т.е. в нашем случае 50 раз в секунду. Становится возможным целенаправленное протекание процесса образования сульфата свинца (II). При использовании биполярных электродов реакция окисления свинца протекает и на тех электродах, которые непосредственно не присоединены к источнику тока. В катодном полупериоде восстановление ионов свинца до элементного состояния не происходит, так как эта реакция протекает с высоким перенапряжением.

Исследовано влияние плотности тока на убыль массы монополярных и биполярных свинцовых электродов при поляризации переменным током. Как видно из рис. 2, кривая 2, растворение свинцовых электродов при биполярном соединений интенсивно протекает в области плотностей тока 1200-1400 А/м^2. Изучение влияния продолжительности опыта показало, что в интервале 0,5 - 2 часа общая масса ионов свинца, перешедшего в раствор, увеличивается (рисунок 3, кривая 2). Однако после 2-х часов масса практически остается постоянной. По-видимому, образовавшийся сульфат свинца начинает накапливаться на поверхности электрода и препятствовать дальнейшему процессу растворения металлического электрода.

Для того, чтобы показать преимущества применения биполярных электродов, отдельно были проведены опыты с двумя монополярными электродами. Сравнение результатов электролиза показало, что при проведении электролиза с использованием двух монополярных и трех биполярных электродов процесс окисления свинца в серной кислоте с образованием сульфата свинца интенсифицируется более, чем в 2,4 раза.

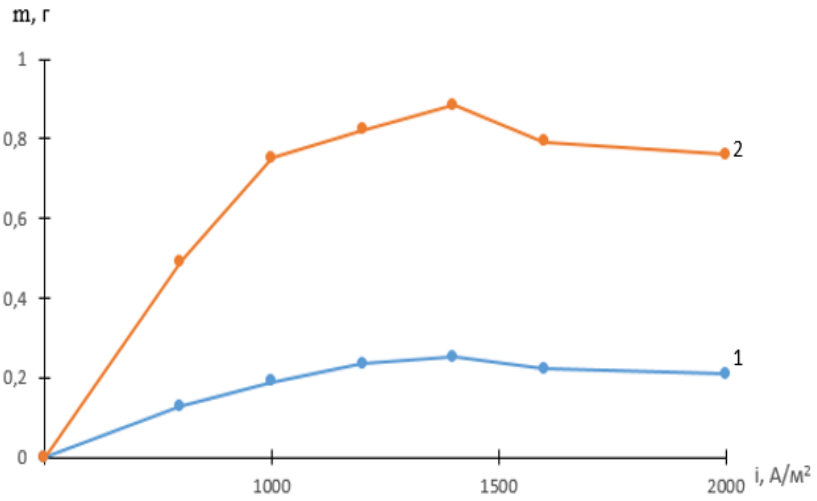


Рисунок 2 – Зависимость убыли массы одного монополярного (2^1) электрода (кривая 1) и суммарной убыли масс всех электродов (кривая 2) от плотности тока на электродах ($C(H_2SO_4)$=150 г/л; τ=0,5 час).

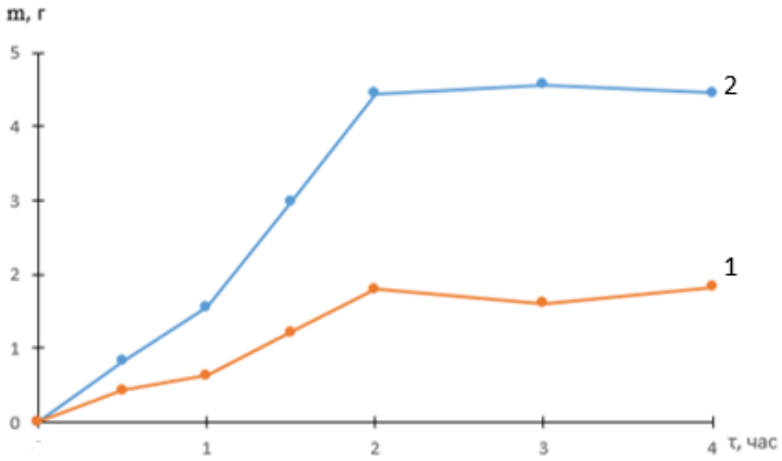


Рисунок 3 – Зависимость общей массы ионов свинца (m,г), перешедшего в раствор от продолжительности опыта: кривая 1 – при электролизе с монополярными электродами; кривая 2 – при электролизе с биполярными электродами (i=1200А/м^2, $C(H_2SO_4)$=150 г/л).

В случае применения железных электродов опыты проводились в аналогичных условиях. При поляризации переменным током железо в анодном полупериоде растворяется по реакции (4) с образованием двухвалентных ионов:

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+} \quad (4)$$

В объеме электролита происходит формирование сульфата железа (II), который впоследствий путем выпаривания выделяли в виде кристаллов. На процесс растворения железных электродов оказывают влияние плотность тока на электродах, концентрация серной кислоты. Установлено, что интенсивность растворения железных электродов по сравнению с электролизом под действием постоянного тока выше практически в 3 раза.

В наших экспериментах впервые показана перспективность биполярного соединения электродов при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц. Отмеченная выше быстрая смена направления тока на электродах способствует тому, что реакции окисления свинца и железа протекают в анодном полупериоде переменного тока попеременно на обеих сторонах электрода, а также в отсутствии тока на промежуточных

электродах. Впервые установлено, что при использовании БПЭ масса образующегося сульфата свинца (II) больше примерно в 2,4 раза при одинаковой силе тока в электрохимической цепи, чем при проведении электролиза только с двумя монополярными электродами, а в случае железа - масса образующегося сульфата железа (II) больше примерно в 3 раза.

Список использованной литературы

1. Прикладная электрохимия. Учеб. для вузов. / Под ред. докт. техн. наук, проф. А.П.Томилова, 3-е изд., перераб. М.: Химия, 1984. 520 с.
2. Stephen E. Fosdick, Kyle N. Knust, Karen Scida, Prof. Richard M. Crooks, Bipolar Electrochemistry // Angewandte Chemie, 2013. V.52, Is. 40. Pp. 10438-10456.
3. Делимарский Ю.К. Электролиз. К.: Техника.1982. 1678 с.
4. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М.:Химия. 1970. 254 с.
5. Ghosh D., Medhi C.R., Purkait M.K. Treatment of fluoride containing drinking water by electroacoagulation using monopolar and bipolar electrode cooections // Chemosphere, 2008. V.73, Is. 9.Pp.1393-1400.
6. Line Koefoed, Steen U. Pedersen, Kim Daasbjerg. Bipolar electrochemistry // A wirelass approach for electrode reactions, Current Opinion in Electrochemistry, 2017. V.2. Is.1. Pp.13-17.
7. Sara Munktell, Mats Tydén, Jonas Högström, Leif Nyholm, Fredrik Björefors. Bipolar electrochemistry for high-throughput corrosion screening // Electrochemistry Communications, 2013. V.34. Pp.274-277.
8. Vera Eßmann, Jan Clausmeyer, Wolfgang Schuhmann. Alternating current-bipolar electrochemistry // Electrochemistry Communications,2017. V.75. Pp. 82-85.
9. Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. Lambert Academic Publising. 2012. 72 с.
10.Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами. Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки» // Известия НАН РК (серия химии и технологии), 2011. № 2. С.3-23.

References

1. Tomilov, A.P. (Eds). *Applied Electrochemistry]. (3d ed.).* Moscow: Chemistry. 1984. 520 p.
2. Stephen E. Fosdick, Kyle N. Knust, Karen Scida, & Prof. Richard M. Crooks. *Bipolar Electrochemistry //* Angewandte Chemie. 2013. V. 52, 40. Pp. 10438-10456.
3. Delimarsky, Yu.K. *Electrolysis.* Kiev;Technique. 1982. 1678 p.
4. Yakimenko, L.M., Modylevskaya, I.D., & Tkachek, Z.A. *Electrolysis of water*..Moscow; Chemistry. 1971. 254 p.
5. Ghosh, D., Medhi, C.R., & Purkait, M.K. *Treatment of fluoride containing drinking water by electroacoagulation using monopolar and bipolar electrode cooections //* Chemosphere, 2008. V.73, 9. Pp. 1393-1400.
6. Line Koefoed, Steen U. Pedersen, & Kim Daasbjerg. *Bipolar electrochemistry – A wirelass approach for electrode reactions //* Current Opinion in Electrochemistry, 2017.V.2, 1. Pp. 13-17.
7. Sara Munktell, Mats Tydén, Jonas Högström, Leif Nyholm, & Fredrik Björefors. *Bipolar electrochemistry for high-throughput corrosion screening //* Electrochemistry Communications, 2013. V. 34. Pp. 274-277.
8. Vera Eßmann, Jan Clausmeyer, & Wolfgang Schuhmann*Alternating current-bipolar electrochemistry //* Electrochemistry Communications, 2017, V.75. Pp. 82-85.
9. Bayeshov, A., & Bayeshova, A.K. *Electrochemical methods for the production of inorganic substances*.. Lambert Academic Publising. (2012). 72 p.
10. Bayeshov, A. *Electrochemical processes during polarization of unsteady currents. National report on science "On the state and trends of world and domestic science]*. News of the academy of sciences of the Republic of Kazakhstan (Chemistry and Technology Series), 2011. V. 2. Pp 3-23.

УДК 620.197. 3

ИНГИБИРОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
INHIBITION OF ACID CORROSION OF LOW-CARBON STEEL BY SOME ORGANIC COMPOUNDS

Бережная А.Г[1]., Гапон А.А. [1], Чернявина В.В. [1], Астахова Л.М. [2]
Berezhnaya A.G[1]., Gapon A.A.[1], Chernyavina V.V.[1], Astakhova L.M.[2]

[1]Южный федеральный университет
[2]Донской государственный технический университет
(Россия, Ростов-на-Дону)
[1] Southern Federal University
[2]Don State Technical University
(Russia, Rostov-on-Don)

Аннотация. Гравиметрический метод, метод снятия поляризационных кривых, спектроскопия электрохимического импеданса и атомно-силовая микроскопия использовались для изучения производных солей имидазобензимидазола (1), замещенного пирилия (2), 4-тиоксотиазолидин-2-она (3) и 2-меркаптобензотиазола (4) как ингибиторов кислотной коррозии низкоуглеродистой стали. Показано, что все индивидуальные соединения, а также смеси веществ 1 и 2 с серосодержащими веществами 3 и 4 тормозят коррозионный процесс по активационно-блокировочному механизму и являются ингибиторами смешанного типа. Установлено, что в смесях 1+3 и 1+4 реализуется взаимное усиление, а в смесях 2+3 и 2+4 взаимное ослабление защитного действия компонентов.
Ключевые слова: сталь, ингибитор, ингибиторные смеси, кислотная коррозия

Abstract. The gravimetric method, the polarization curve removal method, electrochemical impedance spectroscopy, and atomic force microscopy were used to study the imidazobenzimidazole (1), substituted pyrily (2), 4-thioxothiazolidin-2-one derivatives (3) and 2-mercaptobenzothiazole (4) salts inhibitors of acid corrosion of low carbon steel. It is shown that all individual compounds, as well as mixtures of substances 1 and 2 with sulfur-containing substances 3 and 4 inhibit the corrosion process by the activation-blocking mechanism and are mixed-type inhibitors. It has been established that in mixtures 1 + 3 and 1 + 4, mutual reinforcement is realized, and in mixtures 2 + 3 and 2 + 4, the mutual weakening of the protective action of the components.
Keywords: steel, inhibitor, inhibitor mixtures, acid corrosion

При кислотном травлении неизбежен контакт стали и раствора, что приводит к нежелательным потерям и ухудшению свойств металла. Для предотвращения этих негативных процессов используются ингибиторы кислотной коррозии [1].

Эффективными ингибиторами кислотной коррозии железа и низкоуглеродистой стали являются азот-, кислород- и серосодержащие индивидуальные органические вещества, а также их смеси. Характер их защитного действия зависит от природы кислоты и типа стали.

Целью настоящей дипломной работы было исследование ряда N-, O- и S- содержащих соединений и их смесей как ингибиторов кислотной коррозии низкоуглеродистой стали.

Эксперимент

Для проведения коррозионных и поляризационных измерений из стальной пластины вырезали образцы размером 1x2 $см^2$ и 0,5x1$см^2$ соответственно. Перед измерениями электроды зачищали абразивной шкуркой, обезжиривали в спирте, промывали дистиллированной водой и просушивали фильтровальной бумагой. Измерения проведены в 1 М растворе соляной кислоты.

В качестве ингибиторов коррозии стали изучены 2-(4-фторфенил)- 9-(2-этил)-имидазо [1,2-а]бензимидазол дигидрохлорид (1), ди-м-(α- этилформиат)-пропил-оксифенилпирилий перхлорат (2), 4-тиоксотиазолидин-2-он (3), 2-меркаптобензотиазол или каптакс (4) в интервале концентраций 0,01 – 0,1 мМоль/л при температуре от 20 до 80° С.

Скорость коррозии j рассчитывали по формуле (1):

$$j=\Delta m /(\tau \cdot S), \quad (1)$$

где Δm –убыль массы в граммах, τ- время опыта в часах, S- площадь образца в $м^2$.

Коэффициент торможения γ и степень защиты Z рассчитывали по формулам (2) и (3) .

$$\gamma=(j)/j_i=100/(100-Z) \quad (2)$$

$$Z=(j-j_i)/j\cdot 100\%=(\gamma-1)/\gamma\cdot 100\%, \quad (3)$$

где j и j_i – скорость коррозии в соляной кислоте без и при наличии ингибитора соответственно.

Катодные и анодные поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата-гальваностата ПИ-50.01 в трехэлектродной ячейке с разделенными католитом и анолитом. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, относительно которого представлены потенциалы Е в работе. Кривые снимали ступенчато с шагом 20 мВ. При каждом потенциале Е электрод выдерживали одну минуту, а затем фиксировали ток. Каждая кривая снималась до получения воспроизводимых результатов на новых электродах в чистой кислоте и в присутствии ингибитора заданной концентрации.

Емкостные измерения проводили в 2-х электродной ячейке на импедансметре «Z-Pack-2» (ООО «Элинс», Россия) в двухэлектродной ячейке при потенциале 0 В в интервале частот 50мГ – 500кГ. Платиновый электрод цилиндрической формы служил вспомогательным электродом в цепи измерения емкости.

Степень заполнения поверхности электрода рассчитывали по формуле:

$$\Theta=(C_0-C_и)/ C_0, \quad (4)$$

где C_0, $C_и$ – емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе фона и в ингибированном растворе соответственно.

Топографию поверхности и шероховатость пленки исследовали с использованием метода атомно-силовой микроскопии на микроскопе PHYWE COMPACT AFM.

Результаты и их обсуждение

Хлористоводородная соль имидазобензимидазола(1) и перхлорат замещенного пирилия (2) являются добавками катионного, а 4-тиоксотиазолидин-2-он (3) и каптакс (4) - добавки молекулярного типа. Наличие хлорид ионов в среде способствует адсорбции органических катионов и препятствует адсорбции добавок молекулярного типа на поверхности стали. Молекулярные серосодержащие (S-ПАВ) соединения могут гидрофобизировать поверхность и за счет этого уменьшать скорость коррозии стали [1-3].

По результатам весового метода установлено, что ингибиторы отличаются по ащитному эффекту, который увеличивается с ростом концентрации, таблица 1.

Таблица 1 – Зависимость коэффициента торможения стали от концентрации добавок

С, мМоль/л	Значения γ для ингибиторов			
	1	2	3	4
0,01	8,42	39,0	4,15	9,21
0,025	12,8	42,8	7,62	43,8
0,05	16,2	49,2	14,4	58,3
0,075	18,6	58,6	29,4	52,5
0,1	27,4	62,2	32,6	105

Снижение скорости коррозии стали в кислой среде при введении ингибиторов преимущественно связано с блокировкой поверхности, изменением эффективной энергии

активации процесса и изменением строения двойного электрического слоя [4,5]. Зависимость полученных коэффициентов торможения от концентрации добавок достаточно хорошо линеаризуется в координатах lgγ - lgC, что указывает на существенный вклад эффекта блокировки в их действии.

Существенным фактором, влияющим на скорость процесса и эффективность ингибиторов коррозии, является температура. Зависимость скорости коррозии от температуры в кислоте без ингибиторов, а также при наличии как индивидуальных соединений, так и смесей катионноактивных добавок (1,2) с серосодержащими соединениями (3,4) линейна, что позволяет определить величину эффективной энергии активации процесса коррозии ($E_{эф}$). Индивидуальные добавки и их смеси увеличивают Еэф. В растворе кислоты она составляет 71 кДж/моль, а в присутствии ингибиторов и смесей меняется в зависимости от их природы в пределах от 83 до 124 кДж/моль. Величина защитного действия добавок с ростом температуры падает.

Проведенные емкостные измерения показывают, что все исследованные добавки и смеси достаточно хорошо адсорбируются и блокируют часть поверхности, тем самым снижая скорость коррозии. Диаграммы Найквиста представлены на рисунке 1.

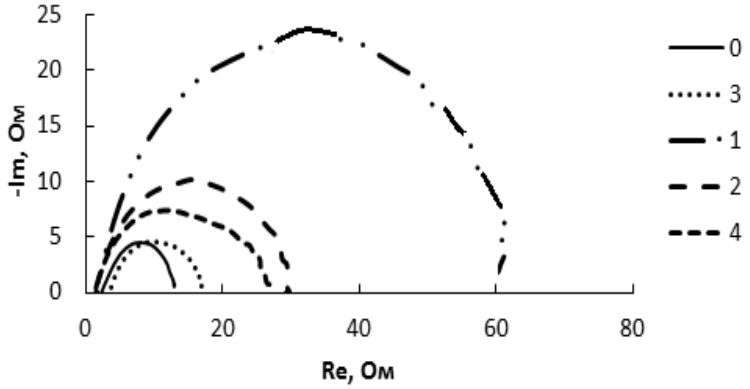


Рисунок 1 – Диаграммы Найквиста для стали в 1 М растворе соляной кислоты без (0) и при наличии добавок (1-4).

Полученные годографы удовлетворительно описываются эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления раствора (R_1), конденсатора (емкость двойного слоя, С) и сопротивления переноса заряда (поляризационное сопротивление, R_2). Емкость включена параллельно сопротивлению переноса заряда. Все параметры приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры эквивалентной схемы

Параметр	Значение параметра для добавки и смеси								
	0	1	2	3	4	1+3	1+4	2+3	2+4
$C\cdot 10^5$, Ф	15,4	3,5	4,1	5,9	3,3	3,8	3,3	3,9	3,5
R_1,Ом	2,3	1,7	1,37	3,5	1,5	1,9	1,7	2,4	1,5
R_2,Ом	9,4	50,4	23,2	11,7	19,5	35,7	39,6	12,7	24,1

Из представленных данных видно, что при введении добавок и их смесей сопротивление электролита практически не меняется. Сопротивление переноса заряда при наличии добавок и их смесей в большинстве случаев растет, увеличивается и радиус окружности на диаграмме Найквиста. Это свидетельствует о торможении ингибиторами коррозионного процесса. Ингибиторы существенно уменьшают емкость ДЭС, что позволяет рассчитать степень заполнения поверхности Θ. В большинстве случаев степень защиты степени выше степени заполнения поверхности, что свидетельствует о смешанном механизме защиты, рис. 2.

Атомно-силовая микроскопия дает возможность получить геометрические представления о структуре поверхностных слоев, дополнительную информацию о характере изменения поверхности металла и позволяет предположить участие тех или иных соединений в электродных процессах.

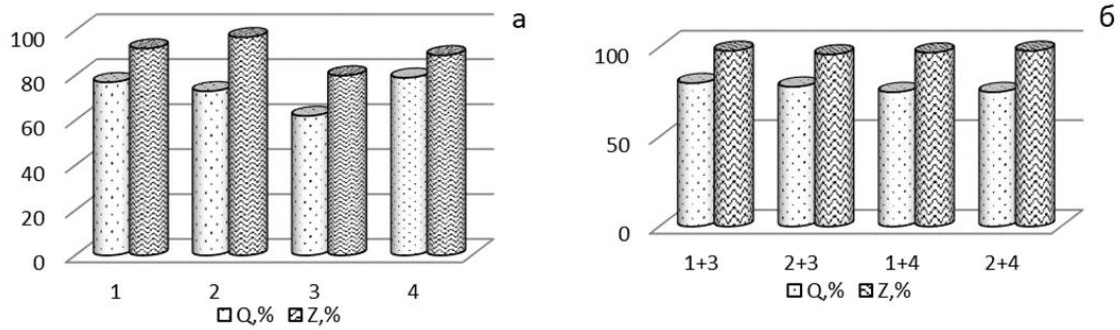
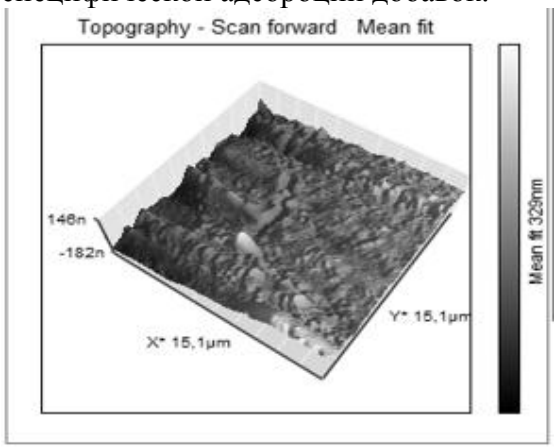


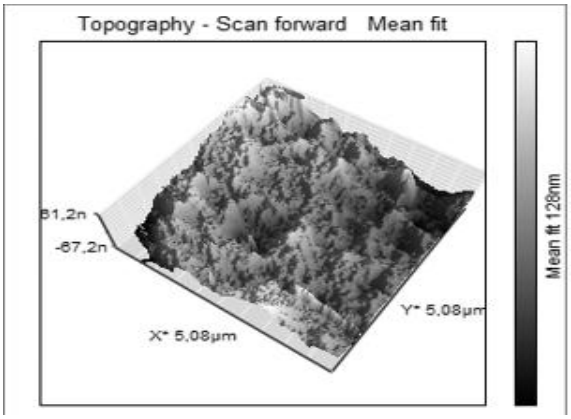
Рисунок 2 – Зависимость степени заполнения Θ и степени защиты Z природы добавки (а) и состава смеси (б), С=0,1 мМоль/л.

При сравнении топографии исходной поверхности стали и поверхности образцов, которые подвергались коррозионному воздействию в кислой среде без и при наличии ингибиторов четко прослеживается сглаживание рельефа поверхности образцов разрушавшихся в ингибированных и не ингибированных растворах, рис.3.

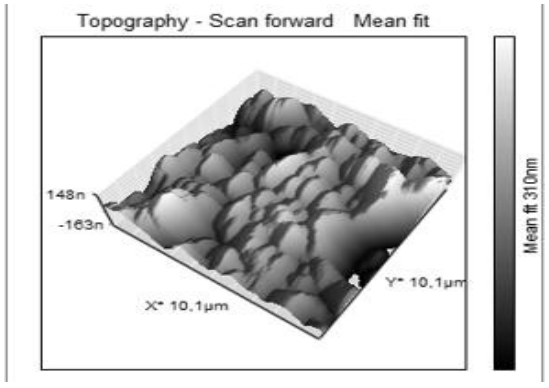
Все исследованные добавки оказывают влияние на обе парциальные скорости коррозионного процесса, но при этом преимущественно тормозят катодную (соединение 1) и анодную (соединение 2) реакцию. Отличается и характер изменения защитного действия с ростом потенциала. Так, в случае хлористоводородной соли имидазобензимидазола с ростом Е коэффициент торможения обеих реакций увеличивается, а в случае перхлората пирилия в катодной области с ростом Е он уменьшается, а в анодной растет. Защитный эффект обусловлен природой ингибиторов и указывает как на наличие физической, так и специфической адсорбции добавок.



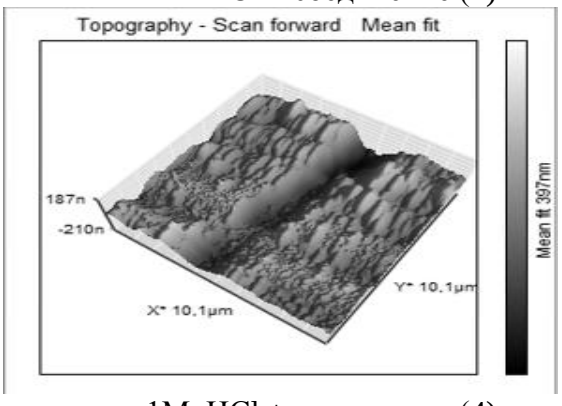
1M HCl



1M HCl + соединение (2)



1M HCl + соединение (3)



1M HCl + соединение (4)

Рисунок 3 – Морфология поверхности образцов после испытаний в фоновых растворах без и при наличии ингибиторов (2-4).

Проведена оценка взаимного влияния добавок в смесях, для чего было найдено отношение (σ) коэффициента торможения смеси к произведению коэффициентов торможения компонентов. Наибольший защитный эффект и взаимное усиление действия добавок реализуется в смесях дигидрохлорида бензимидазола (1) и (3) или с каптаксом (4), σ>1. В смесях перхлората замещенного пирилия (2) с (3) или (4) наблюдается ослабление свойств веществ в смеси (σ < 0).

Таким образом, исследованные соединения тормозят коррозионное разрушение низкоуглеродистой стали, механизм действия добавок – активационно-блокировочный. В смеси исследованные органические соединения (исключение замещенный перхлорат пирилия) и серосодержащие органические вещества усиливают защитное действие друг друга.

Список использованной литературы

1. Авдеев Я.Г., Киреева О.А., Кашковский Р.В. Ингибиторная защита сталей в растворах кислот // Коррозия: материалы, защита. 2017. №2. С. 24-36.

2. Бережная А. Г., Шайеа Г. А.Х.. Некоторые замещенные перхлората пиридиния как ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в кислых средах // Коррозия: материалы, защита. 2018. №6. С.12-22.

3. Berezhnaya A.G., Shayea Gh.A.H. and Chernyavina V.V. Mixtures of substituted pyridinium perchlorates with sulfur-containing organic compounds as inhibitors of acid corrosion of steel // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2017. 6. no. 4. P. 372-383.

4. Антропов, Л. И. Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии //Защита металлов. 1977. Т. 13. №4. С. 387-399.

5. Антропов, Л. И. Ингибиторы коррозии металлов /Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко. К.: Наука, 1981. 183 с.

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ В КИСЛЫХ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ «СОЛИНГ»
PROTECTION OF STEEL AGAINST CORROSION IN THE ACIDIC MEDIA CONTAINING HYDROGEN SULFUDE BY INHIBITORS OF THE «SOLING» SERIES

Шеин А.Б., Меньшиков И.А.
A.B. Shein, I.A. Menshikov

Пермский государственный национальный исследовательский университет
Perm State University

Аннотация: В работе приведены результаты исследования ряда ингибирующих композиций серии «СолИнг» на основе ацетиленовых спиртов и их смесей с азотсодержащими соединениями различного типа в солянокислой среде (0,1 М HCl), содержащей 100 ppm сероводорода.
Ключевые слова: солянокислый раствор, малоуглеродистая сталь, ингибитор, сероводород.

Abstract. The work presents the results of the study of a number of inhibitory compositions of the “Soling” series based on acetylenic alcohols and their mixtures with nitrogen-containing compounds of various types in a hydrochloric acid (0,1 M HCl) containing 100 ppm of hydrogen sulphide.
Keywords: hydrochloric acid solution, low-carbon steel, inhibitor, hydrogen sulphide.

Одним из факторов, вызывающим интенсивную коррозию нефтегазодобывающего оборудования, является наличие в продуктовом потоке растворенного сероводорода. Присутствие H_2S в продукции добывающих скважин и месторождений вызывает серьезные проблемы при добыче, транспорте, подготовке и переработке нефти и газа, так как он является ядовитым и коррозивным газом, вступающим в химические реакции со многими веществами [1]. В современной литературе информация о применении ацетиленовых спиртов в качестве ингибиторов сероводородной коррозии практически отсутствует, несмотря на их высокие защитные свойства в кислых средах [2-4].

В данной работе приведены результаты исследования ряда ингибирующих композиций серии «СолИнг» на основе ацетиленовых спиртов и их смесей с азотсодержащими соединениями различного типа в солянокислой среде, содержащей 100 ppm сероводорода.

Исследования проводили в водных растворах 0,1 М HCl, насыщенных сероводородом до концентрации 100 ppm. Растворы готовили из реактивов марки «х. ч.» на дистиллированной воде. Дозировка ингибиторов коррозии для гравиметрических испытаний составляла 0,01-0,025-0,05-0,1-0,2 г/л, для электрохимических исследований 0,1 г/л. Гравиметрические испытания проводились на пластинах, изготовленных из ленты стали Ст3 размером 25×20×0,5 мм. Время экспозиции образцов составляло 24 часа при температуре 20°С. Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе добавкой расчетного количества $Na_2S{\times}9H_2O$ и 1М HCl. Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу. Электроды изготавливали из прута малоуглеродистой стали Ст3 состава, % мас.: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Площадь рабочей поверхности составляла 0,78 $см^2$. Перед измерениями электрод зачищали на мелкозернистой шлифовальной бумаге, промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом и выдерживали в рабочем растворе 1 час до установления постоянного значения потенциала Е. Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 10 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280 C (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы в статье приведены относительно стандартного водородного электрода.

Защитное действие ($Z_{грав}$ и $Z_{эл/х}$) определяли по формулам:

$$Z_{грав} = \frac{(K_0 - K_{инг}) \times 100}{K_0},$$

$$Z_{эл/х}, \% = \frac{(i_0 - i_{инг}) \times 100}{i_0},$$

где K_0, i_0, $K_{инг}$, $i_{инг}$ – скорость коррозии (г/м^2·ч) и ток коррозии (А/м^2) соответственно в чистом растворе и с добавкой ингибиторов. Ингибиторный эффект γ рассчитывали по формуле: $\gamma = K_0/K_{инг}$. Ток коррозии и Тафелевы наклоны b_a и b_k определяли автоматически по соответствующим программам, в основе которых лежал метод экстраполяции катодных и анодных Тафелевых участков на потенциал коррозии $E_{кор}$. При измерениях и обработке данных электрохимических исследований использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Исследованы защитные композиции: СолИнг ИК-1 на основе базовой композиции ИК-3 в смеси с серосодержащим амидом в водной среде; СолИнг ИК-2 на основе базовой композиции ИК-3 с усиливающими добавками четвертичной соли аммония (ЧАС) и комплексона; СолИнг ИК-3 – базовый ингибитор на основе ненасыщенного спирта (ТУ 2499-043-53501222-2014), а также СолИнг ИК-4(А) на основе высокомолекулярного азотсодержащего ПАВ (молекулярной массы от 300 до 400) с усиливающей добавкой ненасыщенного спирта (ИК-3) и СолИнг ИК-4(Б) на основе высокомолекулярного азотсодержащего ПАВ с молекулярной массой до 300.

Результаты гравиметрических испытаний представлены в таблице 1. Полученные данные свидетельствуют о высоких защитных характеристиках исследуемых композиций. Исключение составляет базовая композиция ИК-3, для которой характерно стимулирование коррозионного процесса в диапазоне концентраций 0,01 – 0,05 г/л. Для остальных композиций, представляющих модификацию ИК-3 соответствующими добавками, с ростом концентрации ингибитора в растворе скорость коррозии закономерно снижается. Наиболее высокими защитными характеристиками обладает композиция ИК-2, для которой при концентрации 0,2 г/л достигается защитное действие $Z_{грав}$ = 97%. Известно, что при малых концентрациях (10^{-6} – 10^{-4} моль/л) в растворе HCl, когда степень заполнения поверхности адсорбированным водородом высока (а в случае наличия в среде H_2S наводороживание сильно возрастает и можно предполагать, что указанные концентрации могут сместиться в область более высоких значений), ацетиленовые соединения могут оказывать стимулирующее действие, что и было зафиксировано в случае СолИнг ИК-3. Для композиций СолИнг ИК-1, ИК-2, ИК-4(А), где в составе помимо ацетиленовых спиртов присутствуют азотсодержащие соединения, высокие защитные свойства могут быть обусловлены синергетическим взаимодействием компонентов состава. Учитывая, что в составах ИК-1, ИК-2 и ИК-4(А) присутствуют ЧАС и другие азотсодержащие соединения можно предполагать, что усиление защитных характеристик данных композиций происходит за счет первичной адсорбции азотсодержащих соединений и вторичной адсорбции ацетиленового спирта. Для состава ИК-4(Б) защитный эффект составил 71 – 84%, что несколько ниже по сравнению с другими исследуемыми композициями. Однако если учесть, что ИК-4(Б) представляет собой индивидуальное соединение, то полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале исследуемого ингибитора при разработке на его основе защитной композиции для исследуемой среды.

Присутствие в агрессивной среде сероводорода существенно усиливает коррозию и наводороживание. В связи с этим, более эффективной ингибирующей композицией будет являться та, в присутствии которой величины катодных токов будут минимальны по сравнению с неингибированной средой. Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в исследуемом растворе представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о высоких защитных характеристиках композиции ИК-2, что, в частности, характеризуется существенным увеличением значений Тафелевых наклонов b_a и b_k в ингибированном

растворе по сравнению с неингибированным, что указывает на повышение перенапряжения парциальных электродных реакций, а также снижением тока коррозии с 1,72 А/м^2 в чистом растворе до 0,32 А/м^2 при добавлении композиции ИК-2. Для композиции ИК-1 также наблюдается увеличение значений b_a и b_k, но в меньшей степени (табл.2). Рассчитанный из величин коррозионного тока защитный эффект для ИК-1 и ИК-2 составил соответственно 74 и 81%, что достаточно хорошо согласуется с данными гравиметрических испытаний.

Таблица 1 – Результаты гравиметрических испытаний исследуемых композиций СолИнг в 0,1М HCl в присутствии 100 ppm H_2S

Ингибитор	С инг., г/л	К, г/м^2·ч	Z, %	γ
-	-	2.53	-	-
ИК-1	0,01	1.37	45.9	1.8
	0,025	1.08	57.4	2.3
	0,05	0.79	68.7	3.2
	0,1	0.51	80.0	5.0
	0,2	0.32	87.3	7.9
ИК-2	0,01	0.30	88.0	8.3
	0,025	0.20	92.2	12.9
	0,05	0.17	93.1	14.5
	0,1	0.09	96.6	29.7
	0,2	0.07	97.1	34.1
ИК-3	0,01	4.65	-	0.5
	0,025	20.38	-	0.1
	0,05	8.40	-	0.3
	0,1	2.36	6.9	1.1
	0,2	1.47	41.9	1.7
ИК-4(А)	0,01	0.58	76.9	4.3
	0,025	0.39	84.6	6.5
	0,05	0.31	87.8	8.2
	0,1	0.26	89.8	9.8
	0,2	0.25	90.0	10.0
ИК-4(Б)	0,01	0.74	71.0	3.4
	0,025	0.64	74.6	3.9
	0,05	0.54	78.7	4.7
	0,1	0.48	81.2	5.3
	0,2	0.42	83.6	6.1

Таблица 2 – Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3-электрода в 0,1М HCl в присутствии 100 ppm H_2S и 0,1 г/л защитных композиций СолИнг

Ингибитор	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м^2	b_a,мВ	b_k, мВ	$Z_{эл/хим}$, %
-	-0.293	1.72	44	94	-
СолИнг ИК-1	-0.259	0.44	55	112	74
СолИнг ИК-2	-0.258	0.32	118	161	81
СолИнг ИК-3	-0.261	1.18	31	112	31
СолИнг ИК-4(А)	-0.266	0.45	92	161	74
СолИнг ИК-4(Б)	-0.283	0.59	65	127	66

Заключение

Исследован ряд защитных композиций серии СолИнг на основе ненасыщенных спиртов (кроме ИК-4(Б)) в среде 0,1М HCl в присутствии 100 ppm H_2S. По результатам гравиметрических и электрохимических исследований установлено, что применение ненасыщенных спиртов как таковых для защиты от коррозии в присутствии сероводорода возможно только при достаточно высоких концентрациях последних (ИК-3), в противном случае коррозионный процесс заметно стимулируется. В смеси ИК-3 с азотсодержащими соединениями (композиции ИК-1, ИК-2, ИК-4(А)) удаётся достичь высоких показателей защитного действия, позволяющих применять данные композиции для сероводородсодержащих сред. Наиболее эффективными являются композиции ИК-2 и ИК-4(А), для которых защитный эффект при $C_{инг.}$ = 0,2 г/л достигает значений 97 и 90% соответственно, а также данные композиции во всём исследуемом диапазоне концентраций устраняют проявление водородного блистеринга. Перспективной в отношении защиты от сероводородной корррозии также является композиция ИК-4(Б), для которой характерен высокий защитный эффект 71 – 83% (в зависимости от концентрации), а также подавление блистеринга при концентрации 0,05 г/л и выше.

В большинстве случаев исследуемые композиции характеризуются эффективным торможением парциального катодного процесса. Для СолИнг ИК-2 явно выражено торможение и парциальной анодной реакции, что в сумме может обусловливать высокие защитные характеристики исследуемого состава.

Таким образом, для применения в качестве ингибиторов коррозии в кислых сероводородсодержащих средах можно рекомендовать составы СолиИнг ИК-2 и ИК-4(А). Применение же составов на основе только ненасыщенных спиртов может привести к стимуляции коррозионного процесса и разрушению технологического оборудования.

Список использованной литературы

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука. 2011. 288 с.
2. Finšgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // Corrosion Science. 2014. V. 86. P. 17–41.
3. Фриньяни А., Монтичелли С., Зукки Ф., Трабанелли Д. Ингибирование кислотной коррозии железа ацетиленовыми спиртами: механизм защитного действия, пути повышения эффективности // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 9. С. 25-34.
4. Авдеев Я.Г. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями. Успехи химии. 2012. Т.81. №12. С.1133-1145.

УДК 620.197.3
ББК 24.57

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$
VOLTAMMETRIC STUDY OF THE SYSTEM $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$

Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э., Панова А.В., Юрасова Е.Н.
Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova, E.N. Yurasova

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russian Federation, Moscow)

Аннотация. Методом циклической вольтамперометрии изучена система $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$ (25°C). Окислительная способность системы $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$ снижается по мере увеличения в ней мольной доли H_3PO_4. Наблюдаемый эффект является результатом формирования Fe(III) комплексов с фосфат анионами, которые являются более слабыми окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами. Добавка H_3PO_4 к растворам H_2SO_4 переводит катионы Fe(III) из гидратных и сульфатных комплексов в фосфатные комплексы, что приводит к уменьшению их скорости диффузии в водных растворах кислот. Снижение коэффициента диффузии катионов Fe(III) составляет около 1/3 от первоначального значения.

Вероятной причиной эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в H_3PO_4 или ее композициях с H_2SO_4, содержащих Fe(III), в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной H_2SO_4, является образование в этих средах фосфатных комплексов Fe(III), обладающих меньшей окислительной способностью и скоростью диффузии по сравнению с водными и сульфатными комплексами Fe(III).

Ключевые слова. Ингибиторы коррозии, циклическая вольтамперометрия, серная кислота, фосфорная кислота, редокс пара Fe(III)/Fe(II), коэффициент диффузии.

The cyclic voltammetry method was used to study an $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$ system (25°C). The oxidizing ability of $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)$ system decreases as the molar fraction of H_3PO_4 increases. The observed effect results from the formation of Fe(III) complexes with phosphate anions that are weaker oxidants than the corresponding hydrate and sulfate complexes. The addition of H_3PO_4 to H_2SO_4 solutions converts Fe(III) cations from hydrated and sulphate complexes to phosphate complexes, which leads to a decrease in their diffusion rate in aqueous solutions of acids. The decrease in the diffusion coefficient of Fe(III) cations is about 1/3 of the initial value.

A probable reason of the efficient protection of low-carbon steel by triazole-based composite inhibitors in H_3PO_4 or its mixtures with H_2SO_4 containing Fe(III), in comparison with similar solutions of H_2SO_4 alone, is that phosphate complexes of Fe(III) are formed in these media. They have lower oxidizing ability and diffusion rate in comparison with aqueous and sulfate complexes of Fe(III).

Corrosion inhibitors, cyclic voltammetry, sulfuric acid, phosphoric acid, redox couple Fe(III)/Fe(II), diffusion coefficient.

При травлении сталей в растворах серной кислоты в них происходит накапливание сульфата Fe(III) вследствие растворения окалины и окисления кислородом воздуха солей Fe(II), образующихся в результате реакции окалины и металла с кислотой. В растворе кислоты, содержащей сульфат Fe(III), растворение сталей происходит не только вследствие реакции железа с кислотой:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2,$$

но и в результате параллельно происходящей реакции металла с солью Fe(III):

$$Fe + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4.$$

Сульфат Fe(III) способен существенно снижать защитное действие ингибиторов коррозии металлов, вводимых в травильный раствор.

Справиться с негативным влиянием сульфата Fe(III) на защитное действие ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей можно заменяя сернокислые растворы смесями H_2SO_4 и H_3PO_4, содержащими композицию производного 1,2,4-триазола – ИФХАН-92, KNCS и уротропина (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400). Такие ингибированные растворы устойчивы к накапливанию в них солей Fe(III) при содержании H_2SO_4 до 60% от общей массы кислот в растворе [1].

Ранее методом потенциометрии была изучена система H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)–Fe(II) [2]. Показано, что вероятной причиной эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в H_3PO_4 или ее смесях с H_2SO_4, содержащих Fe(III), в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной H_2SO_4, является образование в этих средах фосфатных комплексов Fe(III), обладающих меньшей окислительной способностью по сравнению с водными и сульфатными комплексами Fe(III).

Для более детального понимания процессов, происходящих в системе H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III), а также выявления роли добавок H_3PO_4 в сохранении композиционным ингибитором на основе триазола защитного действия в присутствии солей Fe(III), представляется необходимым провести исследования этих растворов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Методика эксперимента

ЦВА исследования проводили при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой (25°C) стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока (площадь (S) – 15,9 мм^2), электродом сравнения – хлоридсеребрянный электрод, вспомогательный электрод – платиновая пластина (S = 1,5 см^2). Сканирование потенциала проводили от 1,4 В до 0,0 В, а затем от 0,0 В до 1,4 В. Исследуемые растворы предварительно (30 мин) и в течение эксперимента деаэрировались аргоном. Перед проведением эксперимента рабочий электрод обезжиривали ацетоном, в течение 3 мин выдерживался в концентрированной HNO_3, промывался дистиллированной водой. В статье значения электродных потенциалов приводятся по стандартной водородной шкале.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в 2,0 М H_2SO_4 + 0,05 М $Fe_2(SO_4)_3$ при 25°C (рис. 1) имеют два пика. Первый, катодный пик, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+},$$

второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов Fe(II):

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}.$$

Исследуемая система является квазиравновесной, поскольку для нее не выполняются критерии равновесной системы: разница потенциалов максимумов анодного и катодного пиков $E_{pa} - E_{pc} >> 0{,}057$ В и отношение токов в максимумах анодного и катодного пиков $I_{pa} / I_{pc} \neq 1$, но на вольтамперограммах присутствуют оба пика – катодный и анодный. Потенциал полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2},$$

часто трактуемый как окислительно-восстановительный потенциал системы, в пределах точности измерения не зависит от скорости развертки потенциала (v).

Значение максимумов токов вольтамперных кривых определяется уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = 2{,}69 \cdot 10^5 z^{1,5} S C D^{0,5} v^{0,5},$$

где $2{,}69 \cdot 10^5$ – постоянная уравнения при 25°C; z – число электронов, участвующих в редокс процессе (z = 1 для редокс пары Fe(III)/Fe(II)); S – площадь поверхности электрода (м^2); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/м^3); D – коэффициент диффузии (м^2/с); v – скорость развертки потенциала (В/с). Уравнение Рэндлса-Шевчика описывает

редокс процессы, реализующиеся в равновесных системах. Однако отмечается, что его можно применять для описания квазиобратимых и даже необратимых систем [3].

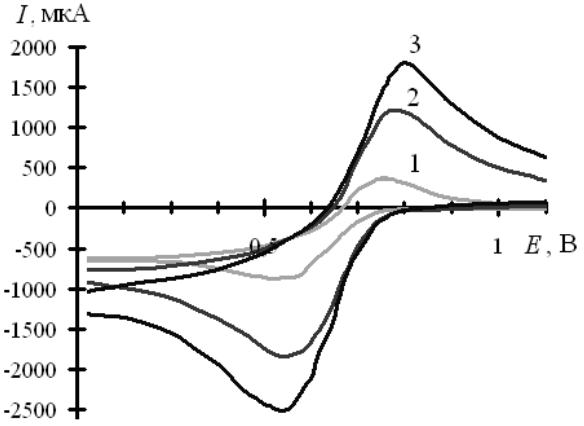


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в 2,0 М H_2SO_4 + 0,05 М $Fe_2(SO_4)_3$ (t = 25°С) при различной скорости изменения потенциала, В/с: *1* – 0,02; *2* – 0,10; *3* – 0,20.

Пики вольтамперограмм Pt-электрода в H_2SO_4 + H_3PO_4 (суммарная C = 2,0 М), содержащих 0,10 М Fe(III), смещены в области более низких потенциалов в сравнении с раствором индивидуальной H_2SO_4, а также характеризуются большей неравновестностью (рис. 2). При 25°С для H_2SO_4 + H_3PO_4 значение $E_{pa} - E_{pc}$ = 0,31-0,39 В, а в 2,0 М H_2SO_4 лишь 0,23 В. 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 $E_{1/2}$ = 0,67 В в 2,0 М H_2SO_4.

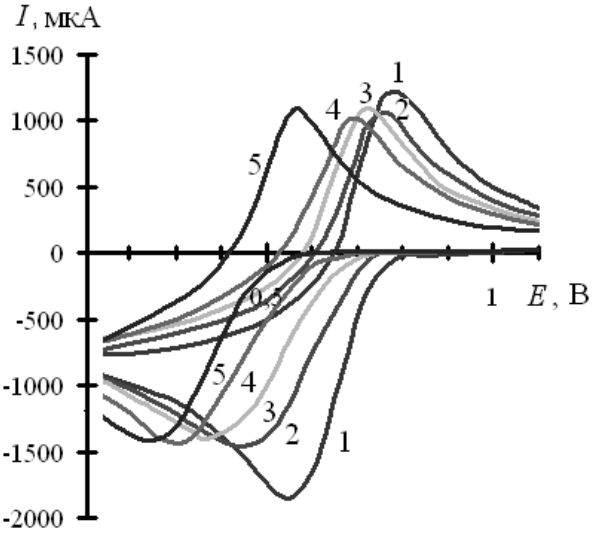


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в H_2SO_4 + H_3PO_4 + 0,10 М Fe(III) (t = 25°С, v =0,10 В/с) при различном содержании H_3PO_4, % (мол. доли): *1* – 0; *2* – 10; *3* – 25; *4* – 50; *5* – 100.

Представляется важным оценить влияние добавок H_3PO_4 на скорость диффузии катионов Fe(III) в исследуемых средах. Экспериментально полученные значения I_{pc} позволили по уравнению Рэндлса-Шевчика рассчитать параметр $D_{Fe(III)}$ (рис. 3). Значения коэффициента диффузии катионов Fe(III) показывают, что уже при 10% присутствии в системе H_3PO_4 он снижается приблизительно на 1/3 по сравнению со значением, наблюдаемым в H_2SO_4.

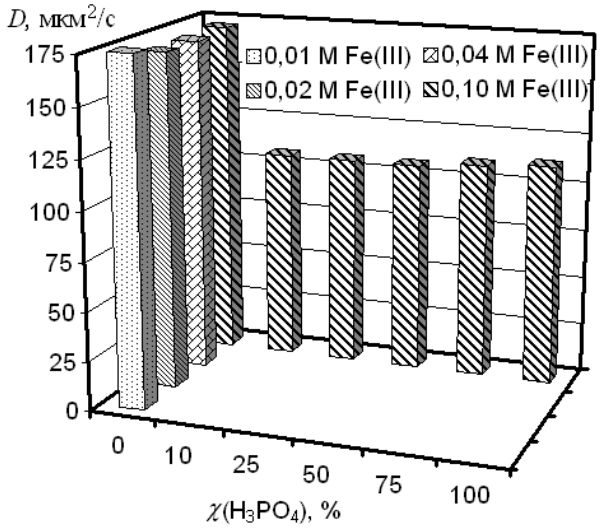


Рисунок 3 – Влияние содержания H_3PO_4 и Fe(III) в системе H_2SO_4 + H_3PO_4 + Fe(III) (t = 25°C) на значения коэффициента диффузии катионов Fe(III).

Таким образом, применение ЦВА для исследования смесей H_2SO_4 и H_3PO_4, 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 меньшей окислительной способностью и менее подвижны по сравнению с водными и сульфатными комплексами Fe(III). Добавка H_3PO_4 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 [4]. Снижение скорости диффузии катионов Fe(III) должно замедлить их восстановление. Видимо, такого комплексного воздействия 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 способность формировать на поверхности металлов в растворах кислот мономолекулярные и полимолекулярные защитные слои. Эти слои прочно связаны с поверхностью металла химическими связями [5, 6], что позволяет обеспечить максимальный защитный эффект в таких сильноагрессивных средах как кислоты.

Выводы

1. Окислительная способность системы H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III) снижается по мере увеличения в ней относительного содержания H_3PO_4. Наблюдаемый эффект является результатом формирования Fe(III) комплексов с фосфат анионами, которые являются более слабыми окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами.

2. Добавка H_3PO_4 к растворам H_2SO_4 переводит катионы Fe(III) из гидратных и сульфатных комплексов в фосфатные комплексы, что приводит к уменьшению их скорости диффузии в водных растворах кислот. Снижение коэффициента диффузии катионов Fe(III) составляет около 1/3 от первоначального значения.

3. Фосфатные комплексы Fe(III) обладают меньшей окислительной способностью и скоростью диффузии по сравнению с его водными и сульфатными комплексами. Эти эффекты являются причиной эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в H_3PO_4 или ее смесях с H_2SO_4, содержащих Fe(III), в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной H_2SO_4.

* * *

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, нанокомпозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список использованной литературы

1. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A. , Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I., The Influence of Hexamethylenetetramine on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Mixtures of Sulfurous and Phosphorus Acids Containing Fe(III) by IFKhAN-92 and KNCS Composition. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, V. 54, no. 7, P. 1298-1304. doi: 10.1134/S2070205118070055.
2. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Kuznetsov Yu.I. A potentiometric study of an H_2SO_4–H_3PO_4–H_2O 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.
3. Plambeck J.A., *Electroanalytical chemistry: Basic Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982, 404 p.
4. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа. // Коррозия: материалы, защита, 2014, №1, С. 18-25.
5. Avdeev Ya.G., Luchkin A.Yu., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor From Acidic Phosphate Solution on Low Carbon Steel. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, V. 53, no. 7, P. 1247-1251. doi: 10.1134/S2070205117070048.
6. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 17-23.

References

1. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A. , Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I., The Influence of Hexamethylenetetramine on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Mixtures of Sulfurous and Phosphorus Acids Containing Fe(III) by IFKhAN-92 and KNCS Composition. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, V. 54, no. 7, P. 1298-1304. doi: 10.1134/S2070205118070055.
2. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Kuznetsov Yu.I. A potentiometric study of an H_2SO_4–H_3PO_4–H_2O 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.
3. Plambeck J.A., *Electroanalytical chemistry: Basic Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982, 404 p.
4. Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. Zashchita nizkouglerodistoy stali v rastvorakh fosfornoy kisloty ingibitorom IFKhAN-92. Ch. 3. Vliyaniye kationov zheleza (Protection of mild steel in solutions of phosphoric acid by inhibitor IFKhAN-92. Part 3. Effect of iron cations.). // Korroz.: mater., zashch., 2014, no. 1, P. 18-25 (in Russian).
5. Avdeev Ya.G., Luchkin A.Yu., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor From Acidic Phosphate Solution on Low Carbon Steel. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, V. 53, no. 7, P. 1247-1251. doi: 10.1134/S2070205117070048.
6. Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I., Pronin Yu.E., Kazansky L.P. Zashchita nizkouglerodistoy stali v rastvorakh fosfornoy kisloty ingibitorom IFKhAN-92. Ch. 2 (Protection of mild steel in solutions of phosphoric acid by inhibitor IFKhAN-92. Part 2). // Korroz.: mater., zashch., 2013, no. 6, 17-23 (in Russian).

УДК 614.841.41.004.1.(075.8)
ББК 34.662 (38.960.2-1я73)

ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗЕРВУАРОВ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ КАК СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ИХ САМОВОЗГОРАНИЯ

ANTICORROSION PROTECTION OF THE INNER SURFACE OF TANKS WITH SULFUROUS OIL AS A WAY TO PREVENT THEIR SPONTANEOUS COMBUSTION

Реформатская И.И., Бегишев И.Р., Ащеулова И.И.
I.I. Refomatskaya, I.R. Begishev, I.I. Ascheulova

Академия государственной противопожарной службы МЧС России
(Россия, г. Москва)
Academy of the State Fire Service EMERCOM of Russia
(Moscow, Russia)

Аннотация. Проанализированы результаты 15-тилетней эксплуатации системы азотной защиты резервуарного парка с сернистой нефтью. При азотной защите скорость локальной коррозии внутренней поверхности резервуаров снижается на 2 порядка величины и составляет 0,013-0,015 мм/год. Также происходит предотвращение образования пирофорных коррозионных отложений.
Ключевые слова: нефтяные резервуары, коррозия, сталь, пирофоры.

Abstract. The results of 15-year operation of the nitrogen protection system of the tank farm with sulfurous oil are analyzed. With nitrogen protection, the rate of local corrosion of the inner surface of the tanks is reduced by 2 orders of magnitude and is 0.013-0.015 mm/year. The formation of pyrophoric corrosion deposits is also prevented.
Key words: oil tanks, corrosion, steel, pyrophors.

Конструкционный материал, использованный при изготовлении исследованных нефтяных резервуаров, представлял собой углеродистую сталь 3. В зависимости от агрессивности хранимого нефтепродукта срок службы резервуаров составляет от 1-го до 20-ти лет [1]. Резервуары содержали сернистую нефть (обводненность 65-85%, содержание сероводорода и серы в поступающей жидкости соответственно 0,192 мас. % и 2,9 – 5,2 мас. %). Хранимая нефть относится к классу высокосернистых [2-3], и уже к началу 2000-х годов срок службы исследованных резервуаров приближался к регламентированному или превышал его.

До 70% отказов нефтегазового оборудования, в том числе приводящих к разливам и возгоранию нефти или нефтепродуктов, возникает вследствие коррозионных повреждений внутренней поверхности резервуаров. Наиболее сильные коррозионные повреждения возникают на верхних и нижних поясах резервуаров, контактирующих с парогазовой фазой или подтоварной водой. Коррозия верхних поясов протекает с образованием пирофорных соединений, опасных с точки зрения повышения пожаровзрывоопасности.

Традиционным способом предотвращения коррозии внутренних поверхностей резервуаров является нанесение полимерных и лакокрасочных покрытий. Однако покрытия, обычно используемые для защиты внутренних поверхностей резервуаров, не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. В особенности это относится к резервуарам с сернистой нефтью, где покрытия не только не выполняют своей роли, но, напротив, вызывают рост скорости коррозии вследствие того, что при нарушении их сплошности агрессивная среда проникает в зазор между металлом и отслоившимся покрытием, и начинает развиваться щелевая коррозия.

Парогазовая фаза нефтяных резервуаров, контактирующая с верхними поясами резервуаров, содержит влагу, испаряющуюся из нефти (согласно ГОСТ Р 51858-2002 содержание воды в нефти может составлять 0,5-1,0 %) или проникающей под кровлю резервуара из атмосферы. Сезонные колебания температуры окружающей среды (~ 80 °С) и ее постоянство внутри резервуаров (~ 40 °С) способствуют конденсации влаги на поверхности резервуаров, контактирующих с парогазовой фазой. Наибольшая интенсивность конденсации соответствует зимнему периоду, когда разница температур на внутренней и внешней поверхности кровли и верхних поясов резервуаров максимальна. Таким образом, на указанных поверхностях, контактирующих с парогазовой фазой, возникают предпосылки протекания электрохимической коррозии.

Настоящая работа направлена на исследование возможности снижения скорости коррозии внутренней поверхности сырьевых и товарных резервуаров с сернистой нефтью путем изменения состава контактирующей с ней парогазовой среды.

Исследовали коррозионно-электрохимическое поведение стали 3, используемой при строительстве и ремонте нефтяных резервуаров. Для определения коррозионно-электрохимических характеристик металла снимали анодные и катодные потенциостатические и потенциодинамические поляризационные кривые. Регистрацию поляризационных кривых начинали от установившегося потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$). При снятии потенциостатических поляризационных кривых шаг смещения потенциала составлял 5 мВ после установления стационарного значения тока. При снятии потенциодинамических скорость смещения потенциала составляла 0,2 мВ/с. В лабораторных и натурных условиях проводили коррозионные испытания длительностью 200-20000 часов.

Для проведения коррозионно-электрохимических исследований и испытаний использовали водные растворы электролитов, представляющие собой пластовую воду, конденсат влаги и модели указанных сред, содержащих адекватное количество хлорид-ионов и сероводорода. Лабораторные исследования и испытания (20 и 40 °С) проводили при следующих составах газовой фазы: естественная газовая фаза нефтяных резервуаров с сернистой нефтью; азот; углекислый газ; азото-кислородные смеси с содержанием азота 5,3 %, 6,8 %, 12,5 % и 21 %. По окончании испытаний гравиметрическим методом с точностью 10^{-6} г определяли массу влаги, продуктов коррозии и потери массы металла за время, после чего рассчитывали скорости общей коррозии стали и роста коррозионных отложений, а также толщину слоя электролита на поверхности металла. Скорость локальной коррозии определяли методом оптической микроскопии по максимальной глубине образовавшихся за время испытаний очагов локальной коррозии.

Химический состав коррозионных отложений определяли методом энергодисперсионного анализа с использованием электронного микроскопа JSM-35 с приставкой Link (ускоряющее напряжение на катоде 15-20 кВ; диаметр электронного пучка и глубина его проникновения в металл - 1 мкм; объем анализируемого объекта 2000х2000х1 мкм, при анализе состава отдельных фазовых составляющих размеры анализируемых участков зависели от размера объектов; время сбора сигнала − 150-200 с).

Количество влаги, сконденсировавшейся на внутренней поверхности резервуаров, слабо зависит от их назначения − товарный, сырьевой (рис. 1), но определяется временем года − наименьшее количество влаги конденсируется в летний период времени (кривая 2, точка 17500 ч.). Однако даже при таком количестве конденсата толщина слоя воды на поверхности металла составляет $2{,}25 \cdot 10^{-4}$ см или $\sim 10^4$ монослоев молекул. В среднем количество воды на поверхности металла составляет 10^5-10^6 монослоев, что обеспечивает возможность протекания коррозии по электрохимическому механизму.

В состав конденсата влаги входят хлорид ионы и сероводород, что позволяет в качестве первичной модели конденсата влаги использовать подтоварную воду.

Электрохимические испытания (20 °С) показали, что замена естественной газовой среды резервуара азотом вызывает снижение скорости катодной реакции в 30 раз (рис. 2, кривые 1, 5). Такое же снижение скорости катодной реакции происходит и при переходе от атмосферы кислорода к атмосфере азота (рис. 2, кривые 2, 5).

Скорость активного растворения (скорость равномерной коррозии, протекающей по электрохимическому механизму в области активного растворения) при замене естественной газовой фазы резервуаров на атмосферу азота и неизменности анодной поляризационной кривой также должна снизиться в 30 раз, то есть измениться от ~ 1 мм/год до ~0,03 мм/год.

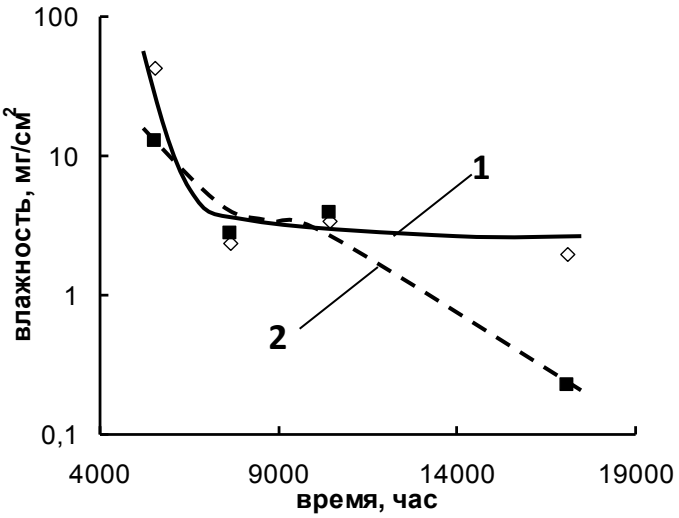


Рисунок 1 – Зависимость количества конденсата влаги от времени экспозиции металла в сырьевом (1) и товарном (2) резервуарах с сернистой

Расчет показал, что толщина слоя конденсата влаги на поверхности металла сравнима или несколько меньше толщины диффузионного слоя, формирующегося на границе металл/электролит:

$$i_d = n \cdot F \cdot \frac{D}{\delta}(C_0 - C_S) \qquad (1)$$

где i_d –предельный диффузионный ток; n – число электронов (n = 2); F- постоянная Фарадея (F = 96500 К); D – коэффициент диффузии (для t =21,7 ^{0}C D = 1,875·10^{-5} см^2/сек); C_0 – начальная концентрация кислорода в растворе; C_S – конечная концентрация кислорода в близи поверхности металла (C_S = 0); δ – толщина диффузионного слоя.

В условиях аэрации раствора кислородом (рис. 2, кривая 1) предельный диффузионный i_d составляет ~10^{-4} А/см^2. Равновесная концентрация кислорода в воде при комнатной температуре составляет 9 мг/л и равна C_0. Подставляя величины i_d и C_0 в уравнение (1) получаем $\delta \geq 3 \cdot 10^{-2}$ см, что согласуется с полученными ранее значениями δ [4].

Таким образом, в зависимости от соотношения количества кислорода и азота в газовой фазе скорость равномерной коррозии металла будет изменяться в пределах 0,03-1 мм/год.

Замена естественной газовой фазы резервуаров на CO_2 вызывает изменение не только скорости катодной, но и анодной реакции вследствие подкисления среды (рис. 2, кривые 3,3’, 4,4’). Вследствие этого возможно десятикратное увеличение скорости равномерной коррозии.

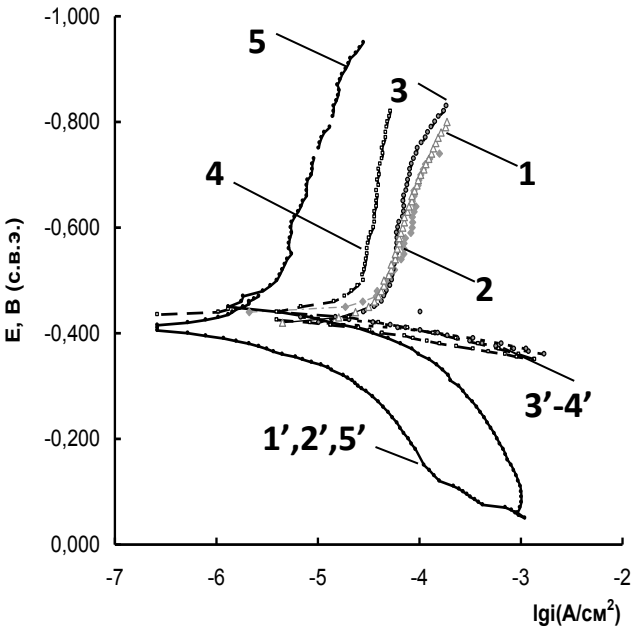


Рисунок 2 – Катодные (1-5) и анодные (1’-5’) потенциодинамические поляризационные кривые стали 3 в подтоварной воде, 20 ^{0}C. Состав газовой фазы: 1, 1’ – естественная газовая фаза; 2,2’ – O_2; 3,3’ – CO_2; 4,4’ - CO_2 после полного удаления из раствора естественной газовой фазы; 5,5’ – N_2.

Согласно рис. 2 при потенциале свободной коррозии металл, корродирующий в подтоварной воде при естественной газовой фазой или атмосферы кислорода, подвергается язвенной коррозии, протекающей на фоне на фоне равномерного растворения. Именно язвенная коррозия и определяет реальную скорость продвижения фронта коррозии в глубь металлической конструкции.

Ранее было показано, что снижение содержания кислорода в газовой фазе приводит к снижению скорости развития очагов локальной коррозии на поверхности углеродистых и низколегированных сталей [5]. В соответствии с этим при замене естественной газовой фазы на атмосферу N_2 скорость коррозии внутренней поверхности стенок и кровли резервуаров должна существенно снизиться.

Результаты электрохимических и лабораторных коррозионных испытаний согласуются. Скорость язвенной коррозии стали 3 наиболее высока и практически одинакова для металла, экспонировавшегося в естественной газовой фазе резервуаров с сернистой нефтью и в атмосфере воздуха (рис. 3, кривые 1, 2). Снижение содержания O_2 в смеси $O_2 + N_2$ до 12,5 и 6,8 об.% приводит к снижению скорости локальной коррозии (рис. 3, кривые 3, 4). Уменьшение содержания O_2 ниже 6,8 об.% не влияет на скорость развития очагов локальной коррозии (рис. 3, кривая 5).

Предложен способ противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью, заключающийся в замене естественной газофазной среды на смесь азота с кислородом [6, 7]. Замена естественной газовой фазы резервуаров на смесь $O_2 + N_2$ с содержанием $O_2 \leq 7$ об.% позволяет добиться существенного снижения скорости развития очагов локальной коррозии.

Способ азотной защиты реализован на одном из нефтегазовых предприятий Самарской области. Многолетние натурные испытания показали, что в условиях азотной защиты скорость процесса локальной коррозии внутренней поверхности кровли товарных и сырьевых резервуаров снижается более, чем на 2 порядка величины − от 1,40-1,70 мм/год до 0,013-0,015 мм/год, что при толщине кровли 3 мм обеспечивает безаварийность эксплуатации в течение всего принятого срока службы – 40 лет. При коррозии в условиях контакта металла с естественной газофазной средой (скорость локальной коррозии 1,40-1,70 мм/год) локальной коррозии первые сквозные дефекты кровли толщиной 3 мм появятся уже через 2 года эксплуатации, что и наблюдается на практике.

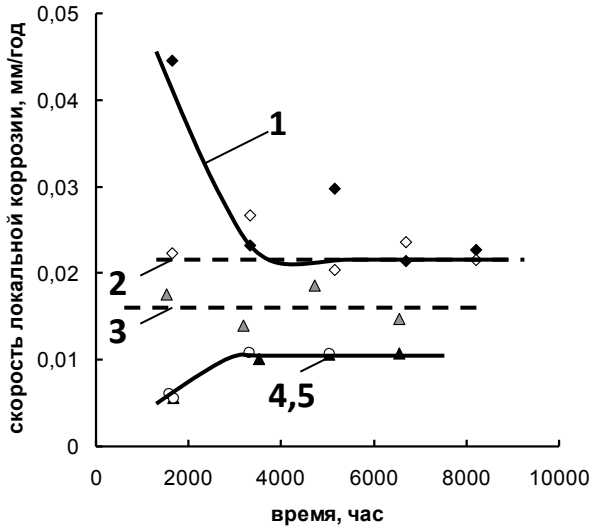


Рисунок 3 – Зависимость скорости локальной коррозии стали 3 от времени экспозиции в газовых фазах различного состава: 1 – естественная газовая фаза резервуаров; 2 – 21 % $O_2 + N_2$; 3 – 12,5 % $O_2 + N_2$; 4 – 6,8 % $O_2 + N_2$; 5 – 5,3 % $O_2 + N_2$.

Перерывы в работе системы подачи азота в резервуары длительностью до нескольких месяцев практически не снижают время до начала сквозной перфорации кровли, которое и в этом случае не превысит принятого срока службы резервуаров - 40 лет.

В условиях азотной защиты изменяется не только масса, но и тип образующихся внутри резервуаров коррозионных отложений. При снижении содержания O_2 до уровня ≤7 об.% вместо пирофорных отложений дисульфида железа образуется негорючий моносульфид железа. Это особенно важно, поскольку в последние годы участились случаи самовозгорания нефтяных резервуарах, расположенных как на территории России, так и за рубежом.

Выводы

1. Предложен новый способ противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью – замена естественной газовой фазы на атмосферу азота.

2. Предложенный способ реализован на одном из нефтеперерабатывающих предприятий России. Эффективность азотной защиты резервуаров с сернистой нефтью доказана результатами 15-тилетней эксплуатации системы в резервуарном парке, оборудованном вертикальными резервуарами II и III классов опасности со стационарной крышей без понтонов.

3. Скорость локальной коррозии металла снижена более, чем в 100 раз, что обеспечивает безаварийность эксплуатации резервуров с сернистой нефтью в течение принятого срока службы – 40 лет.

4. Осуществлен перевод пирофорных коррозионных отложений дисульфида железа в непирофорную форму моносульфида, что предотвращает возможность самовозгорания.

Список использованной литературы

1. Коррозионные разрушения и электрохимическая защита нефтепромысловых резервуаров. Тематический научно-технический обзор. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ. 1976. 73 с.
2. Кушелев В.П. Охрана труда в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия 1983. 472 с.
3. Каспарьянц К.С. Проектирование обустройства нефтяных месторождений. Самара: ПО «Самвен» 1994. 415 с.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Перев. С нем. М.: Химия. 1967. 956 с.
5. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобаев А.Н. и др. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей // Защита металлов. 2004. Т.40. N5. С498-504.
6. Нисельсон Л.А., Бейлин Ю.А., Бегишев И.И. и др.Способ предотвращения образования пирофорных отложений из серосодержащих нефтепродуктов. // Патент на изобретение № 2253698. Бюлл. № 16. 10.06.2005.
7. Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р. и др. Коррозионные пирофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью // Защита металлов. 2007. Т.43. N3. С. 290-295.

References

1. Corrosion damage and electrochemical protection of oil field tanks. Thematic scientific and technical review. Ser. Corrosion and protection in the oil and gas industry. M.: VNIIOENG. 1976. 73 PP.
2. Kushelev V. P. Labor Protection in the oil refining and petrochemical industry. M.: Chemistry, 1983. 472 p.
3. Kasparyants K. S. Design of arrangement of oil fields. Samara: ON "Samven" 1994. 415 PP.
4. Vetter, K. Electrochemical kinetics. Pens. Him. M.: Chemistry. 1967. 956 PP.
5. Reformatskaya I. I., Rodionova I. G., Podobaev A. N. the Role of nonmetallic inclusions and microstructure in the process of local corrosion of carbon and low-alloy steels // Protection of metals. 2004. Vol. 40. N5. C498-504.
6. Nielson L. A., Beilin Y. A., Begishev, I. I. et al. Method to prevent the formation of pyrophoric deposits from sulfur-containing petroleum products. // Patent for invention № 2253698. Bull. No. 16. 10.06.2005.
7. Beilin Y. A., Nielson L. A., Begishev I. R., etc. Corrosive pyrophoric deposits as promoters of spontaneous ignition of tanks with sulfurous oil // Protection of metals. 2007. Vol. 43. N3. P. 290-295.

УДК 541.135.511

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ
HYDRODYNAMIC INTENSIFICATION OF ELECTROMEMBRANE PROCESSES

Шапошник В.А.
V.A. Shaposhnik

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

Мембранный транспорт возникает при наложении на систему градиентов электрического потенциала, давления, энергии и химического потенциала. Возникающий при наложении градиента давления конвективный перенос является автономным, определяющим эффективность основного электромембранного метода – электродиализа с ионообменными мембранами. Для усиления конвекции при электродиализе применяют спейсеры, заполняющие межмембранное пространство.

Математическое моделирование мембранных процессов возможно методами аналитического и численного решения дифференциальных уравнений, использующих обобщенные переменные. Аналитический метод решения ограничен ламинарным режимом (rot a = 0). Математическое моделирование реального электродиализа с турбулизующими поток спейсерами возможно численными методами решения систем уравнений Навье-Стокса и Фика [1,2].

Эффективность массопереноса характеризуют числом Шервуда (Sh)

$$Sh(X) = \frac{\partial C}{\partial Y}\Big|_s = \left(c_0 - c_s\right) H / c_o \delta_N \right) \quad (1)$$

(X, Y – безразмерные координаты по направлению подачи раствора и потока ионов, C – безразмерная концентрация, нормированная на начальную концентрацию c_o, s – символ поверхности мембраны, H – межмембранное расстояние, δ_N - толщина диффузионного пограничного слоя Нернста).

Результат аналитического решения для ламинарного течения в гладких каналах имеет вид

$$\overline{Sh} = 1.85\, Re^{0.33}\, Sc^{0.33}\, (H / L')^{0.33}, \quad (2)$$

где *Re* - число Рейнольдса, *Sc* - число Шмидта).

Для электродиализа с заполнением межмембранного пространства инертными спейсерами при Re > 80 была получена функциональная зависимость

$$Sh = 0.201\, Re^{0.51}\, Sc^{0.33}\, (H / L')^{0.07} \quad (3)$$

Рис. 1 показывает зависимости средних чисел Шервуда от чисел Рейнольдса при электродиализе со свободными каналами (1), каналами, заполненными инертными спейсерами (2) и каналами заполненными прямоугольными ионопроводящими спейсерами (3). Экспериментальные данные для функций (2) приведены в работе [3] и близки к рассчитанным в данной работе.

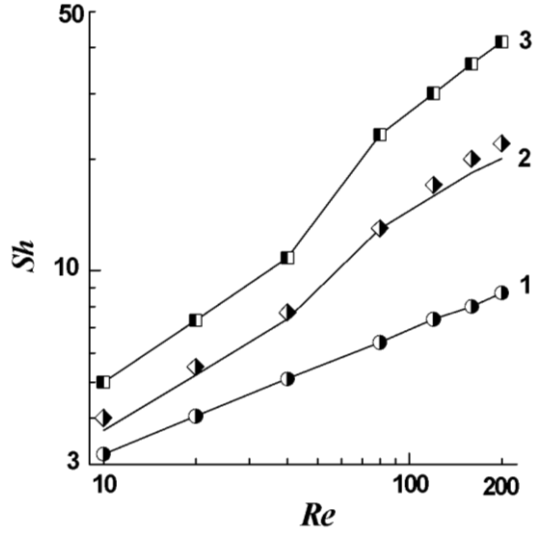


Рисунок 1 – Зависимость чисел Шервуда от чисел Рейнольдса для свободных каналов (1), каналов, заполненных инертными спейсерами (2) и ионопроводящими спейсерами (3) при электродиализе.

Для массопереноса при электродиализе, секции которого заполнены спейсерами из ионообменников было получено соотношение при Re > 80

$$Sh = 0.204\, Re^{0.63}\, Sc^{0.33}\, (H / L')^{0.07} \qquad (4)$$

Полученные результаты показывает, что заполнение свободных каналов инертными спейсерами удваивает массоперенос, а применение ионопроводящих спейсеров увеличивает массоперенос также вдвое в сравнении с инертными спейсерами.

Список использованной литературы

1. Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Korzhov E.N., Vasil'eva V.I. // J. Membrane Science. 1998. V. 139. P. 85-96.
2. Шапошник В.А., Григорчук О.В. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1274-1271.
3. Isaacson M.S., Sonin A.A. // Ind. Eng. Chem. Process Des. & Develop. 1976. V.15. No 2. P. 313- 321.

Секция «Антикоррозионная защита металлов и сплавов»

УДК 620.197.3

ПАРОФАЗНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ С НИЗКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПАРА
VAPOR-PHASE PROTECTION OF METALS FROM ATMOSPHERIC CORROSION BY ORGANIC INHIBITORS WITH LOW VAPOR PRESSURE

Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Кузнецов Д.С., Андреев Н.Н.[1]
A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, D.S. Kuznetsov, N.N. Andreev

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН*
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS

Аннотация. Показана возможность создания эффективной защиты от атмосферной коррозии металлических изделий путем их кратковременной обработки в парах малолетучих органических соединений при повышенной температуре. Установлено, что в процессе обработки на поверхности металлов формируются наноразмерные адсорбционные слои, обеспечивающие эффективную защиту от коррозии.
Ключевые слова: атмосферная коррозия, временная защита, камерные ингибиторы коррозии, наноразмерные защитные пленки.

Annotation. The possibility of creating effective protection against atmospheric corrosion of metal products by their short-term processing in vapors of minor organic compounds at elevated temperature is shown. It is established that nanoscale adsorption layers are formed on the surface of metals during processing, providing effective protection against corrosion.
Key words: atmospheric corrosion, temporary protection, chamber corrosion inhibitors, nanoscale protective films.

Защита металлических изделий от атмосферной коррозии на время их транспортировки и хранения - важная техническая задача [1-3]. Одним из способов такой защиты является применение летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Их применение всегда целесообразно, если есть возможность герметизации защищаемого объема. Молекулы ЛИК обладая легко испаряясь при н.у., насыщают атмосферу и адсорбируются на поверхности металла, защищая его от коррозии. Однако, в случае нарушения герметичности - ЛИК десорбируется с поверхности металла, испаряется и на поверхности изделия может начать развиваться коррозия.

Поиск решения этой проблемы привел к созданию так называемого «камерного» способа защиты металлов. Суть его заключается в непродолжительной обработке металлов парами малолетучих (в стандартных условиях) органических соединений в замкнутом объеме (камере), но при повышенной температуре (t), когда давление паров соединений возрастает на несколько порядков.

В процессе такой «камерной» обработки (КО) при оптимальном выборе соединений, продолжительности контакта их паров с металлами и t на поверхности формируется тонкие пленки, имеющие длительное защитное последействие (ЗП) и замедляющие инициирование и развитие коррозии в десятки и даже сотни раз.

В процессе развития метода были подобраны камерные ингибиторы (КИН) для временной противокоррозионной защиты низкоуглеродистой стали, меди, цинка. Эффективность этих КИН определена в ходе коррозионных (периодическая конденсация влаги, камера соленого тумана, натурные испытания на Московской коррозионной станции), электрохимических (спектроскопия электрохимического импеданса, вольтамперометрический метод) исследований.

Эффективными ингибиторами меди (Рис.1) являются октадециламин [4 - 7], производные триазолов [8], из них наиболее эффективны 5- хлор-1,2,4-бензотриазол (ХБТА), 1,2,4-1Н-бензотриазол (БТА), толилтриазол (ТТА), причем при часовой КО меди ЗП их адсорбционных пленок растет симбатно давлению насыщенных паров при t КО, т.е. в ряду БТА > ТТА > ХБТА. Смеси триазолов и ОДА более эффективны - обеспечивая время защиты

более 60 сут. Среди них наиболее эффективным КИН является эквимолярная смесь ОДА с БТА. На медных образцах, обработанных такой смесью первые коррозионные поражения возникают после 200 суток экспозиции в условиях периодической конденсации влаги.

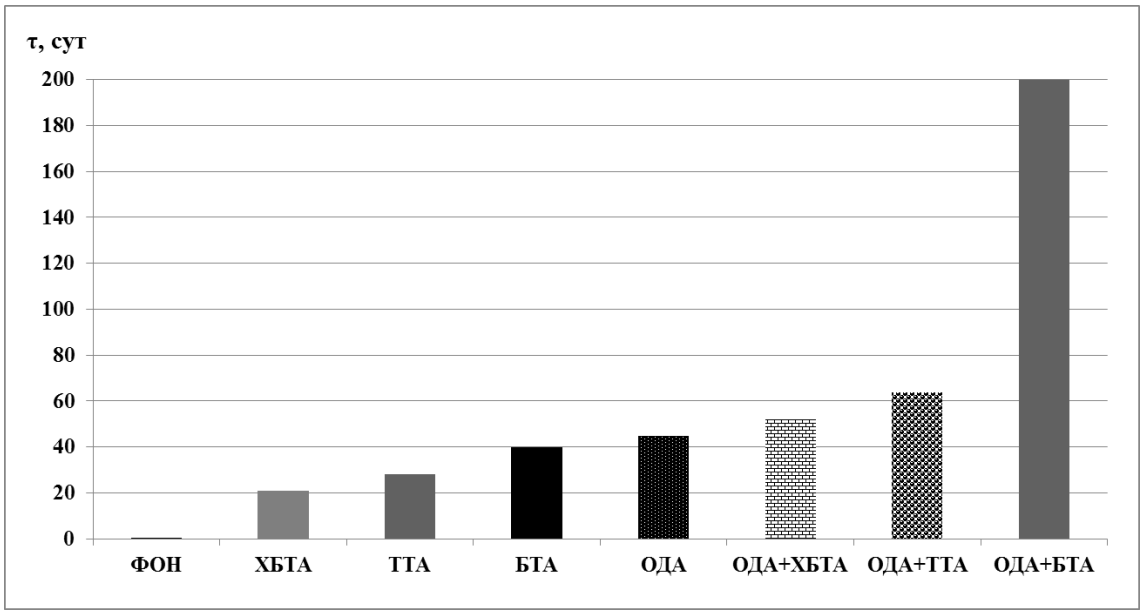


Рисунок 1 – Время полной защиты меди М1 в условиях периодической конденсации влаги после обработки в парах КИН при 100^{o}С в течение 1ч.

ОДА, а также его эквимолярная смесь с БТА являются также эффективными КИН низкоуглеродистой стали [4, 6, 9-10]. Так, обработка стали ОДА, а также его смесью с БТА обеспечивает время полной защиты стали в условиях периодической конденсации влаги на 4 и 7 суток соответственно (Рис. 2). Соли стеариновой, олеиновой и линоленовой кислот с полиамином еще более эффективны на стали. Они способны эффективно защищать металл в условиях периодической конденсации влаги не менее 21 суток. Соль олеиновой кислоты показывает лучший результат среди всех исследованных КИН для стали - время полной защиты составляет 28 суток.

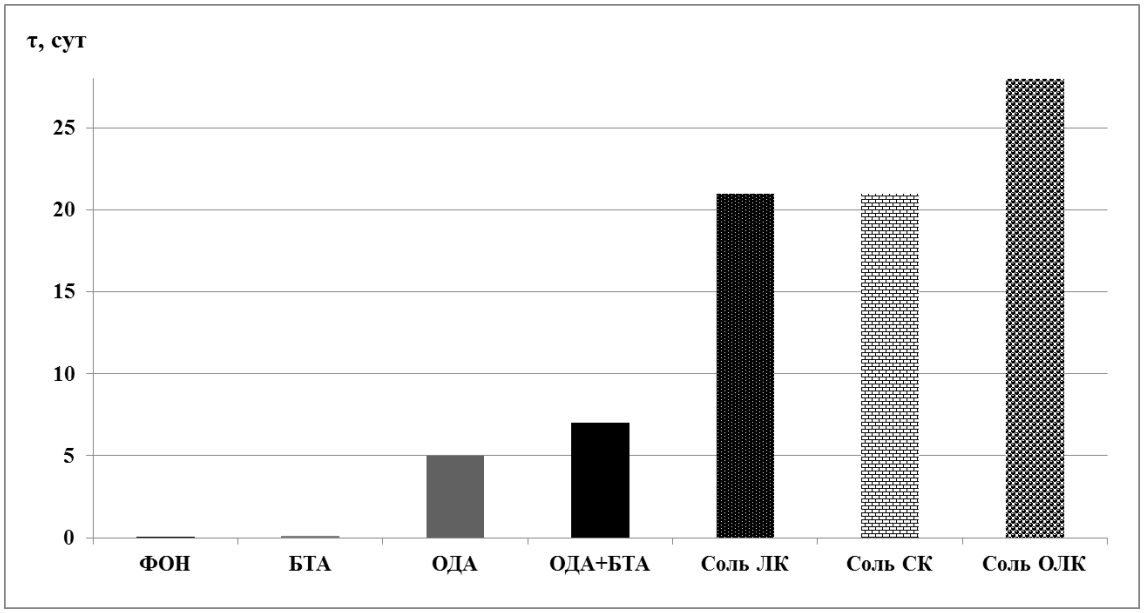


Рисунок 2 – Время полной защиты стали Ст3 в условиях периодической конденсации влаги после обработки в парах КИН при 120^{o}С в течение 1ч.

В случае цинка все вышеописанные КИН не эффективны. Для цинка был разработан эффективный ингибитор ИФХАН-121 [11, 12], представляющий собой смесь карбоновых кислот. Такой ингибитор обеспечивает время полной защиты цинка в условиях периодической конденсации влаги в течение 70 суток. Причем для ИФХАН-121 обнаружен эффект усиления защитного действия с увеличением времени выдержки обработанных образцов на воздухе без ингибитора (Рис. 3). Коэффициент торможения увеличивается с 15,6 до 56,8 с увеличением времени выдержки с 0,5 ч до 24 ч. Возможно, это связано с медленным взаимодействием ИФХАН-121 с поверхностью цинка. Примечательно, что цинк обработанный в парах ИФХАН-121 при натурных испытаниях на Московской коррозионной станции простоял уже более 22 месяцев без видимых коррозионных поражений.

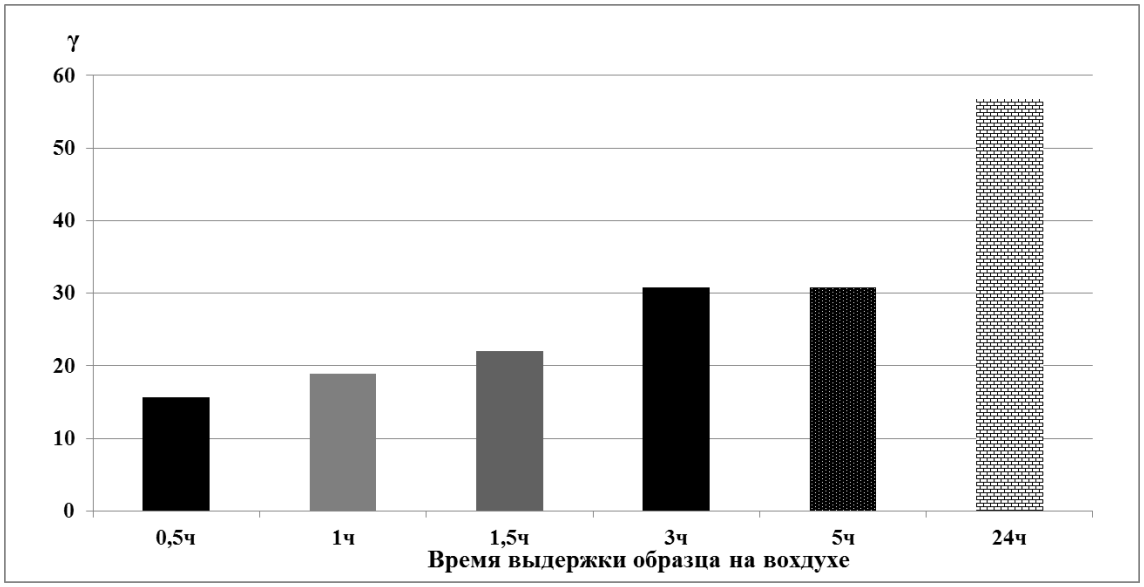


Рисунок 3 – Изменение коэффициента торможения во времени выдержки образца, обработанного в парах ИФХАН-121 на воздухе. КО при 100^{o}С в течение 1ч.

Все исследования проводились при оптимальных температурах, определенных экспериментально. Так, на стали наиболее оптимальная температура - 120^{o}С, на меди и цинке - 100^{o}С. Отклонение по температурам от оптимума приводит к снижению эффективности КИН. Это явление обусловлено взаимодействием двух процессов, различным образом влияющих на адсорбцию паров КИН. С одной стороны, с ростом t возрастает давление паров ингибиторов, что благоприятствует адсорбции их паров. С другой - с ростом t снижается адсорбция паров на твердых сорбентах.

При оптимальных температурах за час формируются адсорбционные пленки, толщины которых не превышают 10 нм.

Камерный способ обработки металлических изделий обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами временной и межоперационной защиты:

1. Очень малый расход действующего вещества;
2. Отсутствие отходов для утилизации – нет нагрузки на очистные сооружения;
3. Нет необходимости сушить изделие после консервации;
4. Не нужно производить расконсервацию изделия
5. Возможность обрабатывать изделия любой конфигурации, в том числе и с глухими отверстиями;
6. Экологическая безопасность: малотоксичные вещества (3 класс опасности), которые находятся только в рабочей камере.

ВЫВОДЫ

1. Имеется принципиальная возможность создания эффективной технологии межоперационной защиты изделий с помощью обработки их в парах малолетучих ингибиторов коррозии, способных к хемосорбции на поверхности металлов и созданию ультратонких защитных слоев.

2. Обработка металлов парами малолетучих ингибиторов при повышенной температуре и соответствующем подборе препарата приводит к формированию тончайших адсорбционных пленок с эффектом длительного ЗП.

Список использованной литературы

1. Donovan P.D. Protection of Metals from Corrosion in Storage and Transit., 1986., Chichester: Ellis Horwood Limited., 228 p.
2. Schweitzer P.A. Fundamental Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion, 2007, New York: CRS Press, 721p. www.crcpress.com.
3. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. 2016, Тамбов: Изд-во Першина, 555 с.
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.
5. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Защита меди обработкой парами малолетучих ингибиторов при повышенной температуре/ Коррозия: материалы, защита, № 11, С. 25-31, 2017.
6. Kuznetsov Yu., Goncharova O., Luchkin A., Vesely S., Andreev N. Vapor-phase protection of metals from atmospheric corrosion by low-volatile organic inhibitors./ Eurocorr, 2018, Paper 121167.
7. Goncharova O.A., Andreev N.N., Luchkin A.Yu, Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P., Vesely S.S. Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole, and their mixtures./ Materials and Corrosion, 2019, V. 70, №. 1, C. 161-168.
8. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Andreeva N.P., Vesely S.S. Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion./ Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, V.4, p.657-672.
9. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Защита стали обработкой парами октадециламина, бензотриазола и их смеси при повышенной температуре/ Коррозия: материалы, защита, № 12, С 20-27, 2017.
10. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu, Kuznetsov Yu I., Andreev N.N., Andreeva N.P., Vesely S.S. Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion./ International Jornal of Corrosion and Scale Inhibition, 2018, V. 7, № 2, p. 203-212.
11. Goncharova O.A., Kuznetsov Yu I., Andreev N.N., Luchkin A.Yu, Andreeva N.P., Kuznetsov D.S. A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment/ International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2018, № 3, с. 340-351.
12. Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. Парофазная защита цинка от атмосферной коррозии малолетучими органическими ингибиторами/ Коррозия: материалы, защита, 2018, № 8, с. 8-13.

УДК 620.197

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ОБЪЕКТОВ ДОБЫЧИ ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ АГРЕССИВНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

SOME ASPECTS OF INHIBITOR PROTECTION AGAINST CORROSION OF GAS PRODUCTION OBJECTS IN THE PRESENCE OF AGGRESSIVE CARBON DIOXIDE

Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин, К.О. Стрельникова А.И. Федотова

R.K. Vagapov, K.A. Ibatullin, K.O. Strelnikova, A.I. Fedotova,

Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ (Россия, Московская область)

Limited-liability company «Scientific-Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies – Gazprom VNIIGAZ» (Russia. Moscow region)

Авторы проанализировали существующие подходы к оценке опасности коррозии эксплуатационных сред, выбору и внедрению защиты от коррозии на газовых месторождениях при наличии в них агрессивного CO_2. В статье представлены основные требования к ингибиторам коррозии, применяемым на объектах по добыче газа. Обоснована необходимость проведения и показана роль комплекса испытаний при подборе ингибиторов для защиты каждого конкретного объекта. Оценены основные факторы, оказывающие максимальное влияние на процессы протекания локальной углекислотной коррозии.

The authors analyzed existing approaches to the assessment of the risk of corrosion of operating environments, the choice and implementation of corrosion protection in gas fields in the presence of aggressive CO_2. The article presents the main requirements for corrosion inhibitors used at gas production facilities. The necessity of carrying out is proved and the role of a complex of tests at selection of inhibitors for protection of each concrete object is shown. The main factors that have the maximum impact on the processes of local carbon dioxide corrosion have been evaluated.

Ключевые слова: углекислотная коррозия; ингибитор коррозии; скорость коррозии противокоррозионная защита.

Key words: carbon dioxide corrosion; corrosion inhibitor; corrosion rate; corrosion protection.

1 Введение

Надежная работа и длительный срок службы оборудования и трубопроводных систем являются наиболее важными задачами при разработке нефтяных и газовых месторождений. Наличие коррозионных компонентов в добываемых и транспортируемых по промысловым трубопроводам углеводородам может негативно повлиять на состояние металла и эксплуатационную надежность нефтегазопромыслового объекта. Вместе с углеводородами переносится минерализованная пластовая вода, содержащая коррозионные газы (углекислый газ, сероводород и т. д.). Наибольшее внимание традиционно уделяется вопросам сероводородной коррозии и защиты от нее. Но таких месторождений с высоким содержанием сероводорода значительно меньше, чем объектов с присутствием диоксид углерода (CO_2). Во многих случаях количество CO_2 таково, что в комплексе с другими коррозионно-опасными факторами диоксид углевода приводит к коррозионным проявлениям.

Углекислотная коррозия является одним из наиболее значительных факторов, вызывающих разрушение стального оборудования и трубопроводов в нефтегазовой промышленности, не меньшим, чем сероводородная коррозия. Основная опасность углекислотной коррозии - это образование локальных коррозионных повреждений в виде

коррозионных язв и питтингов, глубина которых существенна по сравнению с общей коррозией.

На практике наибольшее число исследований углекислотной коррозии и способов борьбы с ней было выполнено для нефтяных месторождений. Однако углекислотная коррозия на объектах добычи газа нельзя назвать новым явлением и опыт ее изучения и способов борьбы с ней был приобретен еще в 1960-1970-е годы при эксплуатации газоконденсатных месторождений Краснодарского края (Березанское, Некрасовское, Юбилейное и др.). Эти месторождения отличались [1]: высокими пластовыми давлениями и температурами (до 37 МПа и до 150°С); высокими концентрациями агрессивных компонентов (CO_2, органические кислоты); высокими дебитами газа и, следовательно, высокими скоростями потока (до 10-15 м/сек); большой глубиной скважин (до 3700 м); и наличием в продукции скважин значительных количеств (до 45-50%) водного конденсата в жидкой фазе.

Максимальное содержание CO_2 на месторождениях Краснодарского края достигало 6,5-7,0 об. %, а максимальная скорость коррозии – 2-5 мм/год. Для защиты от коррозии месторождений Краснодарского края в таких коррозионно-агрессивных средах успешно использовались ингибиторы коррозии.

Практика использования ингибиторов коррозии показала успех этого метода для предотвращения углекислотной коррозии. Нефтегазовые месторождения могут быть эффективно защищены с помощью ингибиторов коррозии, которые образуют и удерживают защитную ингибирующую пленку на корродированной стальной поверхности.

Учитывая разнообразие условий эксплуатации и их влияние на процесс углекислотной коррозии, наиболее важным вопросом является выбор наиболее эффективного по защитным и технологическим свойствам ингибитора для данных условий. В статье представлены основные требования к ингибиторам коррозии, применяемым при добыче газа в условиях, осложненных присутствием коррозионно-агрессивного CO_2.

Известно, что условия эксплуатации газовых и нефтяных месторождений отличаются друг от друга, что также влияет на коррозионную активность среды, методы ее оценки и выбор средств защиты от коррозии (ингибиторов коррозии и т. д.)

Как уже отмечалось выше, углекислотная коррозия характеризуется крайней локализацией процесса коррозии. В то же время остальная, за исключением локального участка с коррозией, часть поверхности оборудования и трубопроводов может корродировать значительно меньше. К сожалению, невозможно предсказать место и время возникновения коррозии углекислого газа, что делает этот тип коррозии очень опасным и непредсказуемым.

В газопроводе может возникнуть коррозия:

- в нижней части трубы при накоплении влаги (шестичасовая коррозия);
- в верхней части трубы конденсация влаги (коррозия в верхней части);
- в местах скопления влаги (трещины, разрывы, застойные зоны).

2 Определение агрессивности среды

Важным критерием степени агрессивности окружающей среды является парциальное давление CO_2. В нашей статье [2] мы дали подробный анализ градаций опасности коррозии углекислого газа, существующих в нормативных документах. В большинстве документов предусмотрена следующая базовая процедура определения коррозионной активности сред от внутренней коррозии в присутствии диоксида углерода:

- условия окружающей среды, содержащие CO_2 с парциальным давлением более 0,2 МПа, определяются как высокоагрессивные;
- условия окружающей среды с парциальным давлением CO_2 в диапазоне 0,02 (0,05) - 0,2 МПа характеризуются в диапазоне от слабокоррозионных до агрессивных;

- условия окружающей среды с парциальным давлением CO_2 менее 0,02 (0,05) МПа считаются некоррозионными.

Во всех нормативных документах отмечается, что наличие других факторов (температура, влажность газа, минерализация, pH водной фазы и т. д.) повышает агрессивность среды, поскольку эти факторы могут увеличивать скорость коррозии и, вместе с CO_2, приводят к образованию локальных коррозионных повреждений. В то же время определение парциального давления CO_2 позволяет только предварительную оценку коррозионной активности окружающей среды, а при наличии других факторов необходимо проводить испытания по определению фактической скорости коррозии сталей, используемых в эксплуатационных средах. Например, имитационные испытания в лабораторных условиях. Согласно требованиям нормативных документов, среда со скоростью коррозии выше 0,1 мм/год относится к системам с высокой коррозионной активностью, что требует использования защиты от коррозии, например, ингибиторов коррозии [3].

Опыт эксплуатации Уренгойского НГКМ и Бованенковского НГКМ, где парциальное давление CO_2 достигает до 0,2 МПа, подтверждает, что такие условия являются коррозионно-агрессивными. Скорость коррозии углеродистой стали, из которой изготовлены промысловые трубопроводы, может достигать до 1-2 мм/год (в отсутствии средств защиты от коррозии) [4-6].

Важным аспектом является анализ и выбор исходных данных для проведения коррозионных имитационных испытаний. В нашей статье [7] были рассмотрены подходы к выбору модельных сред, основанные на анализе пластовых или конденсационных вод газовых месторождений, содержащих углекислый газ.

Особенностью коррозии на газовых объектах, в отличие от нефтяных, является то, что содержание водной фазы незначительно, особенно на начальных этапах эксплуатации, а характер ее происхождения носит преимущественно конденсационный характер. В таких условиях особенностью коррозионных процессов на газопроводе будет top of line corrosion (коррозии в верхней части трубопровода при конденсации влаги). В таблице 1 представлены данные наших имитационных испытаний в условиях конденсации влаги на стальных образцах в присутствии и в отсутствие CO_2 [2]. Видно, что в условиях конденсации влаги в присутствии CO_2 при 20–25 ° С общая скорость коррозии стали составляет 0,01–0,015 мм / год, а максимальные значения локальной скорости коррозии (на одних и тех же образцах) от 0,3 мм/год и выше.

Из данных таблицы 1 видно, что серьезные коррозионные потери могут возникать при парциальных давлениях CO_2 от 0,075 МПа и ниже: общая скорость коррозии стали составляет 0,01-0,02 мм / год, а максимальные значения локальной скорости коррозии (на тех же образцах): 0,3 - 0,7 мм / год.

Таблица 1. Скорость общей и локальной коррозии, измеренная на одних и тех же образцах в условиях конденсации влаги на образцах из углеродистой стали в присутствии и отсутствии CO_2, температура 20 ° С

Агрессивная среда	**Скорость общей коррозии, мм/год**	**Скорость локальной коррозии, мм/год**
Присутствие 0.1 МПа CO_2	0.01 – 0.015	0.3 – 0.9
Присутствие CO_2 (от 0.075 МПа и ниже)	0.01 – 0.02	0.3 – 0.7
Отсутствие CO_2 (присутствие N_2)	0.01 – 0.02	Локальная коррозия отсутствует

На рисунке 1 приведен внешний вид образцов из стали Ст20 и 09Г2С после испытаний в условиях присутствия CO_2 и конденсации влаги (наблюдаются локальные коррозионные повреждения в виде питтингов).

Тип стали	Парциальное давление CO_2		
	0,075 МПа	0,05 МПа	0,00 МПа
Сталь 20			
09Г2С			

Рисунок 1. Внешний вид образцов стали после испытаний в условиях конденсации влаги и присутствия CO_2 (продукты коррозии удалены) по [2].

В связи с этим следует отметить, что даже при низких значениях парциального давления CO_2 среда может быть потенциально агрессивной. Степень развития процессов коррозии может быть относительно низкой, но опасность локализации процесса коррозии представляет серьезную угрозу для целостности и безопасности оборудования и трубопроводов. Для сравнения в таблице 1 представлены данные аналогичных испытаний в условиях конденсации влаги в отсутствие CO2 (в ходе эксперимента его заменили на N_2). Из этих данных видно, что скорость общей коррозии стали составляет 0,01–0,02 мм/год, местная коррозия отсутствует (рисунок 10.

3 Ингибиторы коррозии

Условия эксплуатации газовых и нефтяных месторождений отличаются друг от друга, что влияет на требования к ингибиторам коррозии.

Ингибиторы, применяемые при эксплуатации газового оборудования и трубопроводов, должны отвечать ряду защитных и технологических требований:

• должны быть растворимыми или диспергируемыми, хотя бы в одном из растворителей (вода; спирт; углеводороды);
• не должны создавать эмульсии в смеси воды и конденсатов;
• должны обеспечивать высокий защитный эффект от коррозии;
• должны предотвращать образование локальной коррозии;
• должны быть устойчивы к низким температурам;
• должны быть нетоксичными;
• должны иметь существенное последействие.

Ингибиторы для нефтяных месторождений нельзя использовать на газовых месторождениях без модификации: активная основа ингибирующего реагента может оставаться прежней, но необходимы добавки, которые определяют технологические параметры ингибитора: растворимость, температуру замерзания, склонность к образованию эмульсии и другие.

Результаты наших испытаний технологических свойств ингибиторов коррозии [8] показали, что ингибиторы могут иметь свои ограничения технологических свойств, которые необходимо учитывать при выборе ингибитора для газовых месторождений. Типичные примеры несоответствий ингибиторов коррозии по технологическим параметрам приведены на рисунке 2. Для применения на объекте ингибиторы коррозии подвергаются доработке под конкретные условия газового месторождения.

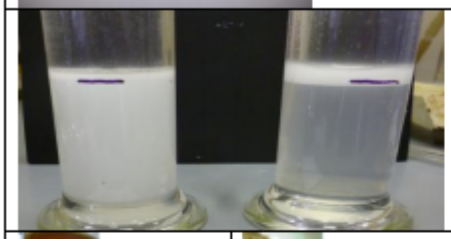
	Ингибитор не растворим
	Ингибитор образует эмульсию
	Расслоение или выпадение осадка при низких температурах (до минус 40-60°С)

Рисунок 2. Примеры ограничений по технологическим параметрам ингибиторов коррозии

При подборе ингибитора коррозии проводится комплекс испытаний, который включает лабораторные, автоклавные и эксплуатационные испытания. Результаты наших лабораторных испытаний показали возможность значительного снижения скорости коррозии ниже регламентируемого параметра 0,1 мм/год при добавлении ингибиторов коррозии в коррозионно-агрессивные среды, добываемые из скважин и транспортируемые по промысловым трубопроводам в присутствии диоксида углерода. Введение некоторых ингибиторов помогает снизить скорость коррозии, однако не все ингибиторы одновременно обеспечивают снижение скорости коррозии до 0,1 мм/год [8]. По результатам лабораторных и автоклавных испытаний, направленных на определение защитных и технологических свойств, выбирается наиболее эффективный ингибитор коррозии со скоростью коррозии менее 0,1 мм / год. Далее на газовом месторождении проводятся его эксплуатационные испытания. Такие испытания подтверждают эффективность ингибитора коррозии. В работе [11] приведены результаты такого комплекса испытаний ингибитора коррозии, включая эксплуатационные испытания, которые подтвердили его высокие защитные свойства: скорость коррозии значительно ниже порогового значения 0,1 мм / год. В качестве режима подачи ингибитора в трубопроводы системы сбора газа было выбрано постоянное дозирование, которое наиболее эффективно в условиях углекислотной коррозии.

Результаты испытаний подтверждают, что для объектов добычи газа можно подобрать ингибиторы коррозии, эффективные для защиты от коррозии в присутствии диоксида углерода. В каждом случае, в зависимости от условий эксплуатации, требуется корректировка рецептуры, чтобы довести технологические показатели ингибиторов коррозии до необходимого уровня.

Выводы

- Представленные данные свидетельствуют о том, что выбор модельных сред для испытаний, обоснование выбора методов испытаний, результаты испытаний на эффективность ингибиторов коррозии должны соответствовать условиям эксплуатации

газовых месторождений. Имитационные испытания должны включать все возможные факторы коррозионного воздействия.

- Защита ингибиторов является одним из наиболее подходящих и экономически эффективных способов решения проблемы углекислотной коррозии.
- Ингибиторы коррозии должны соответствовать как защитным, так и технологическим свойствам. Требования к ингибиторам коррозии на газовых объектах отличаются по сравнению с нефтяными объектами, что связано с конкретными условиями эксплуатации газовых месторождений, на которых они используются.

Список использованной литературы

1. Вагапов Р.К. Опыт защиты от внутренней коррозии объектов добычи газа в условиях воздействия коррозионно-агрессивных сред // Инженерная практика. – 2017. - № 10. - С. 36-40.

2. Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. Оценка фактора внутренней коррозии объектов добычи ПАО «Газпром» с повышенным содержанием углекислого газа // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 3 (75). – С. 59–71

3. ГОСТ Р 55990-2014 Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования

4. А.Ю. Корякин, В.Ф. Кобычев, И.В. Колинченко, А.Д. Юсупов Условия протекания углекислотной на объектах добычи ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования / Газовая промышленность. 2017, № 12, С. 84-89.

5. В.Ю. Артеменков, А.Ю. Корякин, И.Н. Шустов, Д.В. Дикамов, Э.О. Шишков, А.Д. Юсупов Организация коррозионного мониторинга на объектах второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / Газовая промышленность. 2017, СПЕЦВЫПУСК № 2, С. 74-78.

6. В.В. Моисеев, И.И. Исмагилов, Б.Т. Ткешелиадзе Обеспечение безопасной эксплуатации Бованенковского НГКМ в условиях агрессивного воздействия CO_2 / XI Международной научно-технической конференции «Диагностика оборудования и трубопроводов, подверженных воздействию сероводородсодержащих сред» (г. Оренбург, 15 - 18 ноября 2016 г.) – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 213 с.

7. Федотова А. И., Вагапов Р. К., Запевалов Д. Н., Стрельникова К. О. Методический подход к выбору водных сред газовых месторождений в условиях присутствия CO_2 для оценки их коррозионной агрессивности // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2018. № 4. С. 59‑65.

8. Стрельникова К.О, Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н., Федотова А.И. Исследование ингибиторов углекислотной коррозии // Транспорт газа и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2018. № 2. С. 16-22.

9. Корякин А.Ю., Дикамов Д.В., Колинченко И.В., Юсупов А.Д., Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К. Опыт подбора ингибиторов коррозии для защиты от углекислотной коррозии объектов второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2018, № 6. С. 48-55

References

1. Vagapov R.K. Experience of protection against internal corrosion of gas production facilities under the influence of corrosive media /. Inzhenernaya praktika, 2017, № 10, pp. 36–40 (In Russian).

2. Zapevalov, D.N., Vagapov, R.K., Ibatullin K.A. Estimation of an Internal Corrosion Factor at Gazprom Production Facilities with High Carbon Dioxide Content / Science & Technology in the Gas Industry – 2018. – № 3 (75). – pp. 59–71 (In Russian)

3. GOST R 55990-2014 Oil and gas-oil fields. Field pipelines. Design codes

4. Koryakin A.YU., Kobychev V.F., Kolinchenko I.V., Yusupov A.D. Usloviya protekaniya uglekislotnoy korrozii na ob"yektakh dobychi achimovskikh otlozheniy, metody kontrolya i prognozirovaniya. / Gazovaya promyshlennost', 2017, no. 12, pp. 84-89 (In Russian).

5. V.Yu. Artemenkov,A.Yu. Koryakin, I.N. Shustov [i dr.] Organizatsiya korrozionnogo monitoringa na ob"yektakh vtorogo uchastka achimovskikh otlozheniy Urengoyskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya / Gazovaya promyshlennost'. – 2017. – Spetsvyp. № 2. – pp. 74–78. (In Russian)

6. Moiseyev V.V., Ismagilov I.I, Tkesheliadze B.T. Obespecheniye bezopasnoy ekspluatatsii Bovanenkovskogo NGKM v usloviyakh agressivnogo vozdeystviya CO_2. Trudy XI Mezhd. nauch.-tekhn. konf. «Diagnostika oborudovaniya I truboprovodov, podverzhennykh vozdeystviyu serovodorodsoderzhashchikh sred». Orenburg, 2016, 213 p. (In Russian)

7. A.I. Fedotova, R.K. Vagapov, D.N. Zapevalov, K.O. Strelnikova Choice of gas fields water media in conditions of CO_2 presence to assess their corrosion aggressiveness/ Environmental Protection in Oil and Gas Complex. – 2018. – № 4. – pp. 59–65. (In Russian)

8. Strelnikova K. O., Vagapov R. K., Zapevalov D. N., A. I. Fedotova. Investigation of the carbon dioxide corrosion inhibitors // Transport and storage of oil products and hydrocarbons. 2018. № 2. P. 16-22. (In Russian)

9. A.Yu. Koryakin, D.V. Dikamov, I.V. Kolinchenko, A.D. Yusupov, D.N. Zapevalov, R.K. Vagapov EXPERIENCE OF CORROSION INHIBITORS SELECTION TO PROTECT THE OBJECTS OF THE SECOND SITE OF ACHIMOVSKY DEPOSITS OF URENGOY OIL AND GAS-CONDENSATE FIELD FROM CARBON ACID CORROSION / Equipment and technologies for oil and gas complex. 2018, № 6. pp. 48-55 (In Russian)

УДК 621.3.035.462

О ПРИМЕНЕНИИ ВОДОРОДНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ НИГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

USING HYDROGEN PROBES FOR MONITORING THE EFFICIENCY OF INHIBITOR-BASED CORROSION PROTECTION OF STEEL EQUIPMENT IN HYDROGEN SULFIDE-CONTAINING AREAS

Моисеева Л.С .[1]. Макаров А.П. [2] .
L. Moiseeva [1], A. Makarov [2]

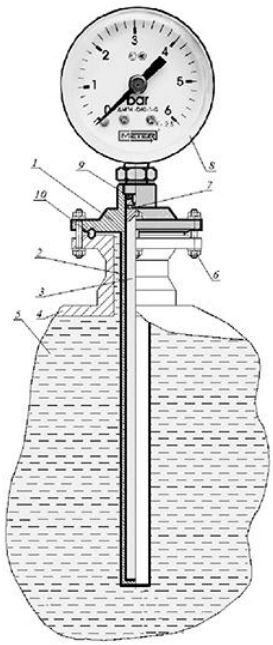
[1]ООО „НПП ХИМПРОМСЕРВИС“
(Россия, г. Ростов-на-Дону),
[2] ООО „Специальное КБ экологии транспорта“
(Россия, г. Серпухов)
[1]OOO NPP Chempromservice
(Rostov-on-Don, Russia)
[2]OOO Ecology of Transport Engineering
(Serpukhov, Russia)

Аннотация. В докладе показана возможность оценки действия ингибиторов коррозии углеродистой стали в модельной сероводородсодержащей среде с помощью разработанных коррозионных водородных зондов, без дополнительных средств коррозионного контроля.
Ключевые слова: сероводородная коррозия, ингибиторы, водородные зонды.

Abstract. The paper describes a new method for determining the efficiency of a number of inhibitors as a means of corrosion protection of carbon steel in model hydrogen sulfide media, namely the use of modernized hydrogen probes.
Keywords: hydrogen sulfide corrosion, inhibitors, hydrogen probes

Защитная эффективность ингибиторов коррозии стального нефтегазового оборудования, эксплуатируемого под давлением сероводородсодержащих сред, во многом зависит от используемого оборудования и методов контроля. Их анализ дан в публикациях [1, 2]. Обычно для определения защитного эффекта и периода последействия ингибиторов коррозии вычисляют скорость коррозии защищаемого оборудования за контрольное время. Для этого пользуются методами поляризационного сопротивления, электрического сопротивления и гравиметрии. Эти методы контроля коррозии имеют ряд недостатков [2].

Также для контроля диффузии атомарного водорода в стальные стенки оборудования применяют водородные зонды. При возрастании показаний манометра зонда, насыщения стали водородом увеличивается, то есть эффективность ингибитора коррозии снижается.



Экспериментально установлено, что чувствительность водородных зондов зависит от толщины стенки датчика зонда, наличия и уровня механических напряжений в сечении датчика (рис. 2), а также марки стали, из которой он изготовлен (рис. 3).

С учетом обеспечения эксплуатационной надежности, толщина стенок датчиков водородных зондов принята равной 3,0 мм. На рис. 1 дана схема водородного зонда конструкции ДОАО ЦКБН [2].

Рисунок 1 – Водородный зонд конструкции ДОАО ЦКБН: 1 – корпус зонда; 2 – фланец сосуда; 3 – датчик зонда; 4 - вкладыш; 5 – канал; 6 – манометр; 7 – прокладка; 8 – уплотнительное кольцо; 9, 10, 11 – крепежные детали; 12 – сероводородсодержащая среда.

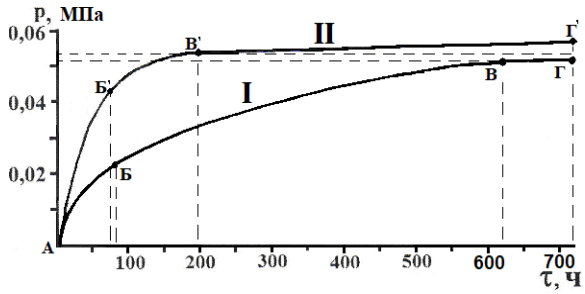


Рисунок 2 – Зависимость давления в водородном зонде от растягивающей нагрузки его датчика равной $0{,}8\sigma_{0,2}$ и времени экспозиции в модельной серо-водородсодержащей среде, при 20^0С: кривая I – при ненагруженном датчике зонда; кривая II – при нагруженном датчике зонда растягивающей нагрузкой. Примечание: Состав модельной коррозионной среды приведен в публикации [2].

Из сравнения кривых рис. 2 следует, что если датчик зонда механически нагружен (кривая II), происходит значительно более быстрый подъем давления до его практически полной стабилизации (практически горизонтальные участки ВГ и $В^1Г^1$ кривых). Поэтому все ниже приведенные сведения получены с использованием водородных зондов с датчиками, нагруженными растягивающей нагрузкой, равной $0{,}8\sigma_{0,2}$.

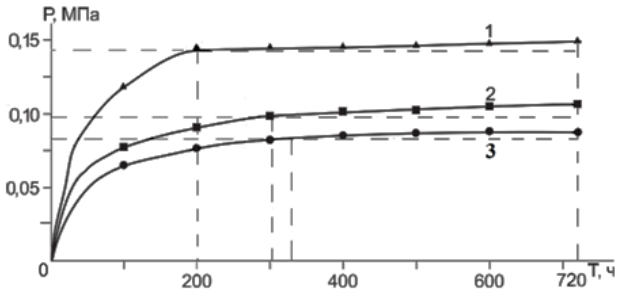


Рисунок 3 – Влияние природы стали, применяемой для изготовления водородных зондов, экспонируемых в модельной сероводород-содержащей среде под растягивающей нагрузкой ($\sigma = 0{,}8\sigma_{0,2}$) в течение 720 ч. Марки стали: 1 – 20К; 2 – 09Г2С; 3 – 12Х1МФ.

Ход кривой (1) на рис. 3 полностью повторяет кривую (II) на рис. 2.

Для установления корреляции между процессами насыщения стали водородом и скорости коррозии в модельной сероводородсодержащей среде испытывались водородные зонды, а параллельно им, гравиметрическим способом определялись скорости коррозии стальных образцов в модельной сероводородсодержащей среде (см. рис. 4).

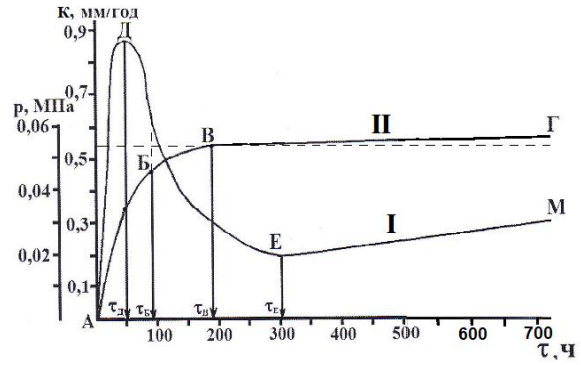


Рисунок 4 – Зависимости от времени экспозиции в модельной сероводород-содержащей среде; кривая I – скорости коррозии (мм/год) образцов стали 20К; кривая II - давления в водородном зонде (МПа) с датчиком, изготовленным из стали 20К.

Из сравнения представленных на рис. 2,3,4 кривых и учитывая взаимную связь процессов коррозии и водородопроницаемости стали, можно заключить следующее:

- интенсивный рост скоростей коррозии (участок АД кривой I) и диффузии атомарного водорода (участок АБ кривой II) в начальный период экспозиции связан с отсутствием плотных пленок/осадка продуктов коррозии на стальной поверхности;
- значительное снижение скоростей коррозии (участок ДЕ кривой I) и диффузии атомарного водорода (участок БВ кривой II) объясняется поляризацией, связанной с уплотнением слоя продуктов коррозии на стальной поверхности;
- постепенное увеличение скоростей коррозии (участок ЕМ кривой I) и диффузии атомарного водорода (участок ВГ кривой II) обусловлено медленной диффузией сероводородсодержащей среды через уплотнившийся слой продуктов коррозии.

Безопасность эксплуатации контролируемого оборудования обеспечивается, если скорости коррозии не превышают регламентных значений, а процессы диффузии водорода заторможены.

Контроль коррозионных процессов в сероводородсодержащих средах, описанными выше зондами является качественным, т.к. отсутствует возможность количественной оценки скорости коррозии, без использования дополнительных средств контроля..

Для расширения функциональных возможностей существующих водородных зондов предпринимались попытки модернизации их конструкций. В частности, решалась задача количественного определения скорости коррозии. Наиболее интересные разработки в этой области отражены в публикациях [4, 5]. Но данные конструкции не нашли практического применения в виду их низкой надежности при работе под давлением в производственных условиях и низкой точностью показаний.

С учетом недостатков ранее испытанных конструкций была разработана конструкция коррозионного водородного зонда, защищенная патентом [6], позволяющая одновременно количественно определять скорости коррозии стали, её склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением, с возможностью фиксации момента разрушения датчика.

Конструкция данного зонда представлена на рис. 4. Его принцип действия состоит в том, что скорость коррозии датчика нагруженного контролируемой растягивающей нагрузкой от давления рабочей среды, определяется посредством измерения его деформации тензометрическим методом. Если происходит сквозное разрушения стенки датчика зонда, производится его фиксация.

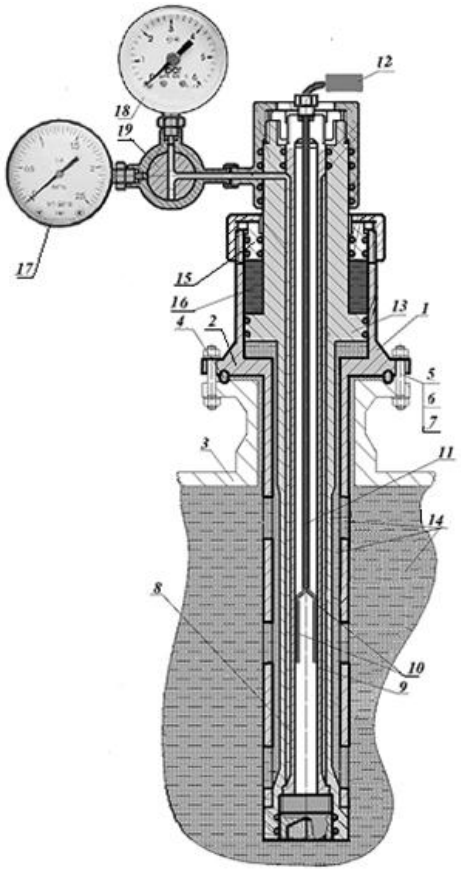


Рисунок 4 – Схема коррозионного водородного зонда.

Зонд состоит из корпуса 1, смонтированного на фланце 2 сосуда 3 с помощью деталей: 4. 5, 6, 7. Датчик зонда 8 в его внутренней части имеет трубчатую вставку 9, во внутрь которой установлены тензодатчики 10, соединенных проводниками 11 с тензопреобразователем 12. Датчик зонда 8, соединен с поршнем 13 находящейся под рабочим давлением среды 14, а его торцевой выступ опирается на часть корпуса зонда 1, представляющую собой полую трубку с отверстиями. Таким образом, датчик зонда 8 находится под растягивающей нагрузкой и контактирует с сероводородсодержащей средой 14.

Регулировка величины нагрузки на датчик зонда 8, производится вспомогательным поршнем 15, через упругую жидкость 16. Манометр 17 измеряет давление молизованного водорода, а манометр 18 контролирует рабочее давление среды. Манометры подключаются с помощью трехходового крана 19.

В процессе опытной эксплуатации коррозионного водородного зонда был выявлен недостаток, заключающийся в сложности осуществления надежного крепления тензометрических датчиков, устанавливаемых во внутрь вставки 9. Для решения этой задачи было разработано специальное приспособление (рис. 5. 6).

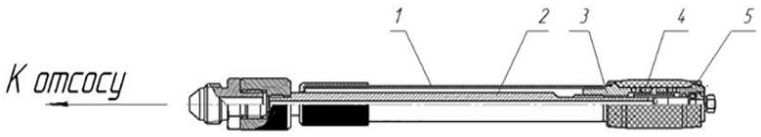


Рисунок 5 – Приспособление для установки тензорезисторов во внутрь коррозионного зонда: 1 – корпус; 2 – винт; 3 и 5 – конусы; 5 – пористая оболочка.

Возможность использования коррозионных водородных зондов для контроля эффективности ингибиторов коррозии определялась в сравнении с гравиметрическим способом. (см. рис. 6).

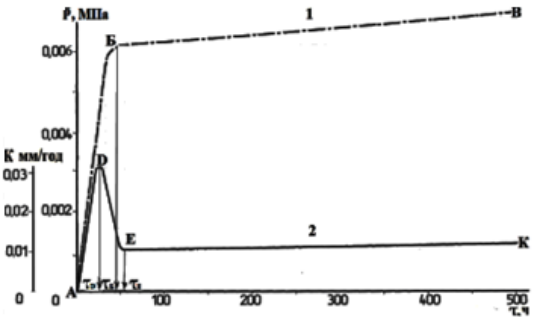


Рисунок 6 – Зависимость давления водорода в водородных зондах (1) и скорости коррозии стали 20К (2) от продолжительности воздействия модельной среды (жидкая фаза), содержащей ингибитор АНПО (500 мг/л), при 20^0С.

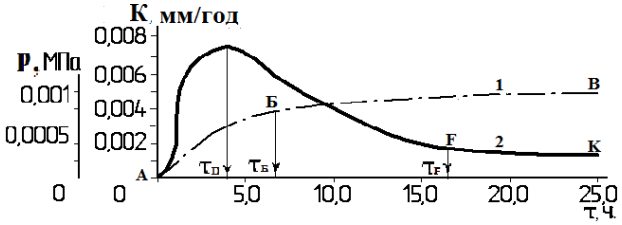


Рисунок 7 – Зависимость давления водорода в водородных зондах (1) и скорости коррозии стали 20К от продолжительности воздействия модельной среды (жидкая фоза). Содержащей ингибитор И-1-А (500 мг/л), при 20^0С**.**

Расчет защитного эффекта от применения ингибиторов сероводородной коррозии производиться с использованием следующих соотношений:

При использовании гравиметрического контроля – $Z_г$,% =$К_0$/Ки;

При использовании контроля коррозионными водородными зондами – $Z_з$,% = Ро/Ри.

Где: $Z_г$ и $Z_з$ защитный эффект, полученный по результатам гравиметрических испытаний и с помощью коррозионных водородных зондов, соответственно;

$К_0$ и Ки скорость коррозии образцов-свидетелей до и после введения ингибитора коррозии, соответственно;

Ро и Ри давление, фиксируемое коррозионными водородными зондами до и после введения ингибитора коррозии, соответственно.

Сравнительные результаты определения защитных эффектов от применения ингибиторов коррозии приведены в таблице I.

Таблица I – Эффекгивность ингибиторов сероводородной коррозии стали 20 в модельной сероводородсодержащей среде (жидкая фаза). Концентрация ингибиторов - 500 мг/л. Температура экспозиции – 20^oС.

Марка ингибитора	**АНПО**	**Серво СК -396**	**Диэтиламин**	**И-1-А**	**Виско 904**
$Z_г$,%	20	10	10	10	10
$Z_з$,%	3,3	20	3,0	12,5	12,5

Выводы.

I. Установлена возможность эффективного использования коррозионных водородных зондов (Патент №2645441. Россия) для контроля эффективности ингибиторной защиты, определения скорости коррозии и оценки опасности коррозионного растрескивания стального оборудования в условиях воздействия сероводородсодержащих сред.

II. Определена значительная разница в определении защитных эффектов при использовании гравиметрического способа контроля и по показаниям водородных зондов. Это по видимому связано с тем, что в расчеты с использованием гравиметрии включены показатели, определяющие только скорости поверхностной коррозии, а показания водородных зондов основаны на определении наводороживания стали. В соответствии с результатами испытаний, влияние ингибиторов коррозии в наибольшей степени проявляется в снижении поверхностной коррозии стали, но меньше проявляются в уменьшении ее наводороживания и охрупчивания, процессов, приводящих к повышению вероятности хрупкого разрушения оборудования.

III. Коррозионные водородные зонды могут предназначены к эксплуатации в процессе безостановочной эксплуатации технологического оборудования под давлением сероводородсодержащих сред, без применения других устройств и методов контроля коррозии.

IV. Установлена возможность применения коррозионных водородных зондов для определения защитной эффективности защитных покрытий сталей [7].

Список используемой литературы

1. Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности. ВНИИГАЗ: М. 1996.
2.Вигдорович В.И., Макаров А.П. Контроль коррозионной агрессивности сероводородсодержащих сред и оценка эффективности способов защиты при непрерывной эксплуатации установок нефтегазовых производств. М.: «Практика противокоррозионной защиты», №1 (75)/2015 г. С. 60–71.
3. Использование водородных зондов для неразрушающего контроля наводороживаня стали в условиях сероводородной коррозии. М.: «Коррозия: материалы, защита». 2016. №9. С.40-46.
4.АС №684407. СССР, МКИ G01N17/00. Водородный зонд. Герценштейн Ф.Э., Райзман Г.Ф., Романова Т.Г.
5. АС СССР №1078285, СССР. МКИ G 01 N17100. Коррозионный водородный зонд. Гутман Э.М., Светличкин А.Ф., Холзаков Н.В., Райзман Г.Ф., Яковлев В.П.
6. Патент №2645441. Россия. МПК G 01 N17100 (2006.01). Коррозионный водородный зонд. Вигдорович В.И., Макаров А.П., Князева Л.Г., Циганкова Л.Н., Шель Н.В.
7. Вигдорович В.И., Моисеева Л.С., Макаров А.П. Применение водородных зондов для оценки скорости коррозии, наводороживания сталей и защитного эффекта покрытий в сероводородсодержащих средах. М.: «Практика противокоррозионной защиты» 2018. №1 (87). С. 6-16 .

References

1. *Methodological indications on testing corrosion inhibitors for the gas industry.* VNIIGAZ: Moscow, 1996.
2. V. Vigdorovich, A. Makarov. *Controlling the corrosive impact of hydrogen sulfide containing areas and assessing the efficiency of protection methods applicable without interrupting operations in the oil and gas industry.* Moscow: “Practical Corrosion Protection”, Nr. 1 (75), 2015, pp. 60-71.
3. *Applying hydrogen probes for non-destructive control of steel hydrogenation as a result of hydrogen sulfide induced corrosion.* Moscow: “Corrosion: materials, protection”, 2016, pp. 40-46.
4. AC Nr. 684407, USSR. МКИ G 01 N17100. *Hydrogen probes.* F. Hertzenstein, G. Reisman, T. Romanova.
5. AC Nr. 1078285, USSR. МКИ G 01 N17100. *Corrosion hydrogen probes.* E. Gutmann, A. Svetlichkin, N. Kholzakov, V. Yakovlev.
6. Patent Nr. 2645441, Russia. МПК G 01 N17100 (2006.01). *Corrosion hydrogen probes.* V. Vigdorovich, A. Makarov, L. Knyazeva, L. Tsygankova, N. Shel. 7.
7. V. Vigdorovich, L. Moiseeva, A. Makarov. *Applying hydrogen probes in corrosion speed assessment, steel hydrogenation and the protective effect of coatings in hydrogen sulfide containing media.* Moscow: “Practical Corrosion Protection”, Nr. 1 (87), 2018, pp. 6-16.

УДК 620.197
ББК 34.66

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ
STUDY OF PROTECTIVE ACTION OF VOLATILE CORROSION INHIBITORS IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

Князева Л.Г. [1], Дорохов А.В.[1], Дорохова А.Н.[2], Урядников А.А.[2]
Knyazeva L.G.[1], Dorokhov A.V.[1], Dorokhova A.N.[2], Uryadnikov A.A.[2]

[1]ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»
[2]Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Tambov
[2]Tambov State University named after G.R. Derzhavina

Аннотация. Показано, что летучие ингибиторы серии ИФХАН эффективно защищают сталь от коррозии в атмосферах со 100 %-ной относительной влажностью и наличии стимуляторов коррозии в предельно допустимых концентрациях для животноводческих помещений
Abstract. It is shown that volatile inhibitors of the IFHAN series effectively protect steel from corrosion in atmospheres with 100% relative humidity and the presence of corrosion stimulants in the maximum allowable concentrations for livestock buildings
Ключевые слова: коррозия, летучий ингибитор, стимулятор, сталь
Keywords: corrosion, volatile inhibitor, stimulator, steel

Введение. Агрессивные среды негативно влияют на коррозионное разрушение металлических поверхностей. Этому способствуют такие стимуляторы коррозии как углекислый газ, сероводород, аммиак, высокая относительная влажность воздуха. Подобные атмосферы характерны для животноводческих помещений.

Для защиты оборудования (систем управления и защиты, бункеров, различных резервуаров, металлических конструкций под теплоизоляцией) в таких атмосферах, наряду с другими способами защиты, возможно применение летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) как одного из наиболее экономичных и технологичных методов защиты металлов от коррозии [1- 9]. При использовании ЛИК не требуется оборудование для нанесения и специальные меры по расконсервации поверхности. Пары ЛИК проникают через слои продуктов коррозии и отложений, в щели и зазоры, недоступные контактным ингибиторам коррозии, растворяются в пленке влаги на поверхности металла и адсорбируются, надежно предохраняя металл от коррозии.

В данной работе изучали защитную эффективность (Z) некоторых ЛИК серии «ИФХАН» (разработчик - институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН). Исследовали действие известных стимуляторов коррозии (СК): CO_2, H_2S, NH_3 в максимально допустимых для животноводческих помещений концентрациях [10] и 100%-ной влажность воздуха. Предельно-допустимые концентрации для H_2S - 10 мг/м^3, NH_3 – 20 мг/м^3. Содержание CO_2 не нормируется, использовали 0,2 об.%, что в 7 раз выше обычного содержания в атмосферном воздухе (25 мг/м^3).

Методика эксперимента. Коррозионные испытания проводили в герметичных эксикаторах, объемом 7 л, с емкостью 1 с разбавленными растворами веществ, необходимых для получения стимуляторов коррозии (СК): CO_2, H_2S, NH_3 по реакциям (1-3):

$$Na_2S + 2HCl = H_2S + 2NaCl \quad (1)$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + + H_2O \quad (2)$$

$$NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_3 + KCl + H_2O \quad (3)$$

Специальную методику, учитывающую связь между растворимостью веществ в воде и парциальным давлением в газовой фазе [11], использовали для создания необходимой равновесной концентрации СК в газовой фазе [12].

ЛИК (15-20 г) помещали в эксикатор в дополнительной емкости 2. Он, испаряясь, насыщал газовую фазу и абсорбировался в емкости 1.

Для создания модельных атмосфер одновременно с несколькими СК емкости с растворами для их получения выводили из герметичного эксикатора. Относительной влажности воздуха (Н), равной 100 %, добивались за счет насыщения воздуха в эксикаторе парами воды из вспомогательных емкостей с реагентами для получения СК при неперекрытых шлангах и дополнительной вспомогательной емкости с 5 мл H_2O.

Испытывали две серии образцов стали Ст3, размерами 30 х 25 х 3 мм, 240 и 480 - 528 часов, соответственно. Шлифованные до 6 класса образцы подвешивали на капроновых нитях в 8 эксикаторах. Продукты коррозии снимали с помощью 10 % -ого раствора HCl с 1 г/л KI и 3г/л гексаметилентетрамина. Для электрохимических потенциодинамических измерений использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку из стекла «Пирекс» с платиновым вспомогательным и хлоридсеребряным электродом сравнения. Измерения проводили на потенциостате IPC-ProMF (производство ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН).

После проведения коррозионных испытаний из эксикаторов извлекали емкости с растворами, абсорбировавшими ЛИК из газовой фазы, добавляли в них KCl для получения концентрации 0,1М для повышения электропроводности и использовали для электрохимических исследований. Параллельно проводили контрольные измерения без ЛИК. Все электрохимические измерения проведены при комнатной температуре, а потенциалы приведены по стандартной водородной шкале. Защитное действие ингибиторов (Z) оценивали по формуле:

$$Z = 100\ [K_0 - K_{инг} / K_0],$$

где K_0 и $K_{инг}$ – скорость коррозии в отсутствие и в присутствии ингибиторов в системе.

Результаты и обсуждение

Получены поляризационные кривые Ст3 в 0,1 М NaCl, абсорбировавшей в течение 20 суток ЛИК из газовой фазы, содержащей 0,3 об.% CO_2. В отсутствие ЛИК за 240 ч коррозионного воздействия скорость коррозии стали составляет 0,64 г/(м^2·ч), а к 528 ч снижается почти в 5,5 раза и составляет 0,12 г/(м^2·ч), защитное действие (Z) ~ 82%, хотя поверхность стали уже на 90 % покрыта продуктами коррозии. По данным поляризационных измерений введение ИФХАН-8, ИФХАН-112, ИФХАН-118 резко затормаживает анодный процесс окисления стали, но увеличивает скорость катодной реакции (рисунок 1а).

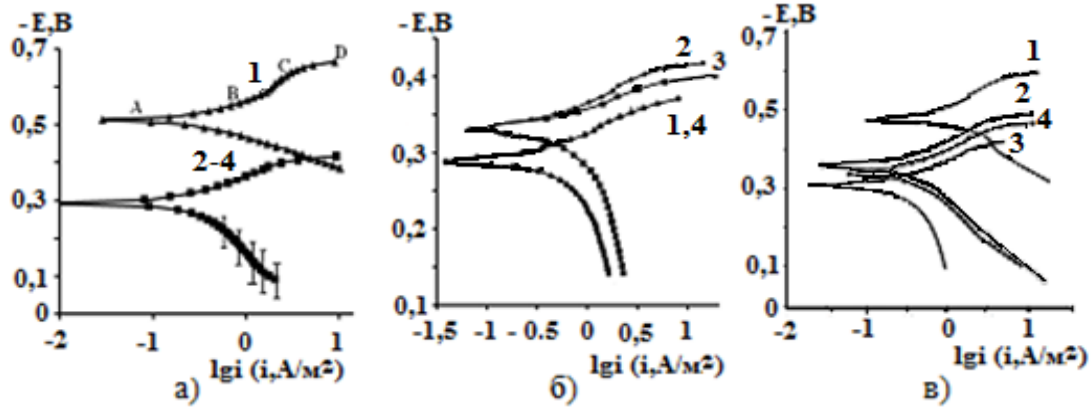


Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст3 в 0,1 М NaCl, абсорбировавшем в течение 20 суток ЛИК из газовой фазы. Жидкая фаза в равновесии; а - с 0,3 об. % CO_2; б -с 0,03 мг/л аммиака в воздухе; в - с 0,02 мг/л H_2S Ингибитор: 1 – отсутствует; 2 – ИФХАН-8; 3 – ИФХАН-112; 4 – ИФХАН-118.

Скорость коррозии лимитируется кинетикой анодной ионизации. Действие изученных ингибиторов практически не зависит от их природы, анодные ветви для изученных ингибиторов коррозии совпадают (рисунок 1а, таблица 1). На катодной ветви

поляризационной кривой в полулогарифмических координатах можно выделить 3 участка (рисунок 1а): на участке АВ внешние поляризующие токи близки к току коррозии; ВС – тафелевский участок катодного восстановления доноров протонов: HCO_3^- или CO_3^{2-} с возможным разрядом растворенного кислорода; на участке CD – параллельно протекает разряд воды. Можно предположить, что донорами протонов являются преимущественно гидрокарбонат-ионы, потому что константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени ($K^{II} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$ [12]) мала.

Таблица 1 – Потенциалы и скорости коррозии стали Ст3 ($lgi_{кор}$) в 0,1М NaCl, абсорбировавшем ингибиторы из воздуха, содержащего в равновесии с жидкой фазой СК

Ингибитор	0,3 об. % CO_2			0,03 мг/л NH_3			0,02 мг/л H_2S		
	-Екор, В	$lgi_{кор}$ (i, А/м^2)	Z, %	$-E_{кор}$, В	$lgi_{кор}$ (i, А/м^2)	Z, %	$-E_{кор}$, В	$lgi_{кор}$ (i, А/м^2)	Z, %
Отсутствует	0,510	-0, 75		0,290	-0,75		0,470	-0,20	
ИФХАН-8	0,300	-0, 40	55	0,330	-0,60	29	0,305	-0,80	75
ИФХАН-112	0,300	-0,40	55	0,330	-0,60	29	0,398	-0,80	61
ИФХАН-118	0,300	-0,40	55	0,290	-0,75	-	0,337	-0,90	80

Разряд растворенного кислорода на участке ВС характеризует реакция:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-.$$

Разряд воды на участке CD протекает по реакции:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-.$$

В присутствии каждого из трех изученных ЛИК за 528 часов воздействия в атмосфере CO_2 на поверхности стали коррозионные поражения не наблюдаются, поверхность при гравиметрических исследованиях остается блестящей без следов потемнения (таблица 2). Таким образом, ингибиторы коррозии серии ИФХАН позволяют практически полностью подавить коррозию стали Ст3 в атмосферах с повышенным содержанием CO_2 при повышенной влажности.

Таблица 2 – Защитная эффективность (Z) ЛИК на стали Ст3 в зависимости от продолжительности коррозионного воздействия при Н = 100 %

Продолжительность коррозии, ч	Z, % в присутствии летучих ингибиторов								
	ИФХАН-8			ИФХАН-112			ИФХАН-118		
	CO_2, 0,3 об. %	NH_3, 0,03 мг/л	H_2S, 0,02 мг/л	CO_2, 0,3 об. %	NH_3, 0,03 мг/л	H_2S, 0,02 мг/л	CO_2, 0,3 об. %	NH_3, 0,03 мг/л	H_2S, 0,02 мг/л
240	~ 100	58	94	~ 100	43	97	~ 100	43	95
528 (480 с H_2S)	~ 100	74	96	~ 100	61	96	~ 100	21	93

Полученные результаты показали, что при коррозии углеродистой стали Ст3 в атмосфере с Н = 100% в присутствии раздельно NH_3 и H_2S с помощью исследуемых ЛИК также можно снизить скорость коррозии стали.

В присутствие NH_3 (0,03 мг/л) в фазовой пленке влаги повышается pH с ~ 6,0 до 8,0-8,5, что предполагает торможение скорости коррозии стали. Действительно, в первые 240 часов воздействия она составляла $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ г/(м^2·ч), а к 528 часам ее значение падает до $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ г/(м^2·ч). Очевидно, что, помимо возрастания pH среды за счет реакций:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH,$$

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-,$$

(гидроксид аммония или гидрат аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$) является слабым основанием с $K_в = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ [12]), имеет место и защитный эффект продуктов коррозии в результате структурных превращений поверхностных оксидных пленок.

Электрохимические исследования показали (рисунок 1б), что в неингибированной системе потенциал коррозии ($E_{кор}$) стали составляет -0,290 В, а характер анодной и катодной

поляризационных кривых подобен наблюдаемым в атмосфере с CO_2 (рисунок 1а, кривая 1). Присутствие ИФХАН-118 в объемной жидкой фазе, а также, вероятно, в поверхностной пленке влаги практически не влияет на кинетику парциальных электродных реакций. При наличии ИФХАН-8 или ИФХАН-112 $E_{кор}$ уменьшается до -0,330 В (рисунок 1 б, кривые 2 и 3). Одновременно наблюдается торможение катодной реакции и облегчение анодной. Первый эффект, очевидно, и обусловливает влияние ингибиторов на снижение скорости коррозии стали Ст3.

По данным гравиметрических исследований в присутствии NH_3 в газовой фазе при наличии ИФХАН-8 и ИФХАН-112 в два раза снижается скорость коррозии стали и во времени возрастает ее защитное действие (таблица 2). Ингибитор ИФХАН-118 в этих условиях менее эффективен, хотя и в его присутствии не наблюдается отложения продуктов коррозии. Меньший защитный эффект изучаемых ЛИК в атмосфере NH_3, по сравнению с CO_2 можно объяснить природой формирующейся твердой фазы на поверхности стали. Следует отметить также и меньшую абсолютную величину скорости коррозии незащищенной стали в этих условиях. Первый эффект подтверждается изменением величины Z во времени (от 240 ч до 528 ч).

При создании модельных сред с повышенным содержанием сероводорода использовали равновесное содержание H_2S в газовой фазе - $2\cdot10^{-2}$ мг/л. Скорость коррозии незащищенной стали Ст3 в этой среде снизилась от 0,025 г/(м^2·ч) за первые 240 ч коррозионного воздействия до 0,018 г/(м^2·ч) к 480 ч. Это можно объяснить формированием на поверхности стали полисульфидной пленки FeS_n с n = 1 и 2, оказывающей защитное действие. Следует отметить, что сероводород, являясь очень слабой кислотой [14]:

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-,\ K_a^{I} = 8{,}7\cdot10^{-8}$$
$$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-},\ K_a^{II} = 3.6\cdot10^{-13}$$

практически не оказывает влияние на величину pH среды, а выступает как стимулятор катодной и анодной реакций.

По данным электрохимических исследований (рисунок 1в) в неингибированной среде $E_{кор}$ стали составляет -0,474 В. Все изученные ингибиторы ускоряют катодную реакцию и затормаживают анодную. В последнем случае наиболее эффективен ИФХАН-112. В целом, в этом отношении, имеет место ряд:

ИФХАН-112 > ИФХАН-8 >ИФХАН-118

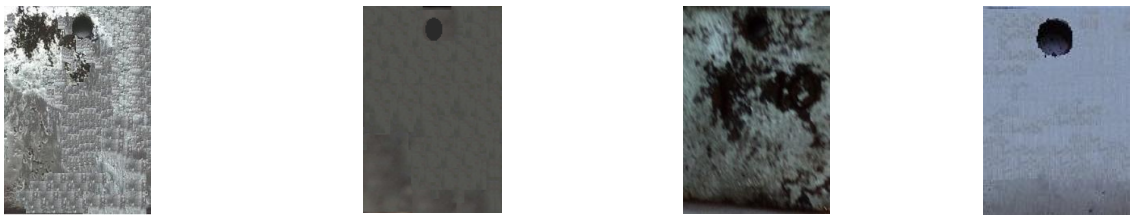
По данным гравиметрических исследований в присутствии ЛИК в атмосферах с повышенной концентрацией H_2S коррозия подавляется практически полностью.

В таблице 3 обобщены данные по защитной способности ИФХАН-114 (гравиметрические исследования) в условиях 100 %-ной относительной влажности в присутствии исследуемых СК как раздельно, так и совместно в концентрациях, соответствующих предельно допустимым для животноводческих помещений.

Таблица 3 – Защитное действие ИФХАН-114 при 240-часовойэкспозиции стали Ст3 в воздухе

СК	Z,%	СК	Z,%
отсутствуют	94	0,2 об. % CO_2 и 20 мг/м^3 NH_3	87
0,2 об. % CO_2	100	0,2 об. % CO_2+ 10 мг/м^3 H_2S	95
20 мг/м^3 NH_3	75	10 мг/м^3 H_2S и 20 мг/м^3 NH_3	75
10 мг/м^3 H_2S	95	0,2 об. % CO_2, 20 мг/м^3 NH_3,10 мг/м^3 H_2S	74

В отсутствии СК в воздухе защитная эффективность ИФХАН-114 Z = 94 %. В присутствии: 0,2 об. % CO_2 - Z = 100 %;10 мг/м^3 H_2S - Z = 95 %; 20 мг/м^3 NH_3 - Z = 75 % (таблица 3). В присутствии одновременно двух или трех СК на стали коррозия носит выраженный локальный характер с язвенными образованиями на поверхности, которые исчезают в присутствии ИФХАН-114 (рисунок 2).



а б в г

Рисунок 2 - Характер коррозионного поражения поверхности стали Ст3 в атмосфере с Н =100 %, содержащей: C_{CO2} = 0,2 об. %; C_{NH3} = 20 мг/м^3(а, б); C_{CO2} = 0,2 об. %; C_{NH3} = 20 мг/м^3,C_{H2S}= 10 мг/м^3 (комнатная температура), в отсутствие ингибиторов (а, в) и в присутствии ИФХАН-114 (б, г), продолжительность испытаний – 240 ч

Выводы. Таким образом, летучие ингибиторы коррозии серии ИФХАН, согласно электрохимическим и гравиметрическим исследованиям, эффективно защищают сталь от коррозии в атмосферах со 100 %-ной относительной влажностью при наличии стимуляторов коррозии, характерных для животноводческих помещений в концентрациях, соответствующих предельно допустимым, присутствующих как раздельно, так и совместно.

Исследования выполнены при поддержке РНФ, грант № 18-16-00006.

Список использованной литературы

1. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. М.: Интеллект. 2008. 424 с.
2. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. М.: «Нефть и газ». 2005. 312 с.
4. Вигдорович В.И., Князева Л.Г. и др. Использование летучего ингибитора ИФХАН-118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии//Российская сельскохозяйственная наука. 2016. № 1. С. 65-68.
5. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Dorohova A.N., Dorohov 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 CO_2, NH_3 and H_2S in Air// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2018. Т. 7. № 3. С. 331-339.
6. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Uryadnikov A.A. Protection of Carbon Steel against Atmospheric Corrosion by Volatile Inhibitors of IFKHAN Series at High Concentrations of CO_2, H_2S and NH_3//International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2018. Т. 7. № 2. С. 175-184.
7. VigdorovichV.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.
8. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Кузнецова Е.Г., Андреев Н.Н., Урядников А.А. Противокоррозионная защита сельскохозяйственного оборудования летучими ингибиторами// Достижения науки и техники АПК. 2017. Т. 31. № 1. С. 56-58.
9. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Prokhorenkov V.D., Dorokhov A.V., Kuznetsova E.G., Uryadnikov A.A., Goncharova O.A. Suppresision of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors// Russian Agricultural Sciences. 2017. Т. 43. № 4. С. 342.
10. Онегов А.П., Ярабустовский И.Ф., Черных В.И. Гигиена сельскохозяйственных животных.-М.: Колос, -1977.- 400с.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Е.Ю., Шель Н.В., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Урядников А.А. Моделирование коррозионно-агрессивных атмосфер для оценки эффективности летучих ингибиторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 7. С. 42-46.
12. Краткий справочник химика [под ред. Б.В. Некрасова Составитель Перельман В.И,- М.: ГНТИ химической литературы.- 1956.- 560с.]

УДК 620.197.3
ББК 34.663

ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА АЛКИЛФОСФОНАТАМИ В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ[2]

ZINC PASSIVATION BY ALKYLPHOSPHONATES IN NEUTRAL AQUEOUS SOLUTION

Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Казанский Л.П.
Redkina G.V., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P., Kazansky L.P.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина 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 адсорбции и пассивирующего действия натриевых солей децил- и додецилфосфоновой кислот (C_{10}PNa и C_{12}PNa) на цинке в боратном буферном растворе с pH 7,4. C_{10}PNa и C_{12}PNa формируют на цинке пассивные пленки, повышающие его устойчивость во влажной атмосфере и препятствующие локальной депассивации хлорид-ионами в нейтральном растворе. Пассивирующая способность алкилфосфонатов по отношению к цинку наиболее выражена на свободной от оксидов поверхности и усиливается с увеличением их концентрации и продолжительности пассивации. Показана прочная адсорбция C_{10}PNa и C_{12}PNa на восстановленной поверхности цинка, которая может быть описана уравнением Темкина с высокими величинами свободной энергии адсорбции равными 75,86 и 88,70 кДж/моль соответственно. В нейтральном боратном буфере в присутствии C_{12}PNa на цинке формируется защитный слой, состоящий из комплекса [C_{12}PZn] с соотношением лиганда к катиону-комплекообразователю ≥ 1 : 1, оксида и гидроксида цинка.
Ключевые слова: цинк, алкилфосфоновые кислоты, пассивация, эллипсометрия, РФЭС.

Abstract. Corrosion, electrochemical and physicochemical methods is applied to study the features of the adsorption and passivating effect of sodium decyl- and dodecylphosphonate (C_{10}PNa and C_{12}PNa) on zinc in borate buffer with pH 7,4. C_{10}PNa and C_{12}PNa form a passive film on zinc, increasing its stability in a humid atmosphere and preventing local depassivation with chloride ions in a neutral solution. The passivating effect of C_{12}PNa is most pronounced on an oxide-free zinc surface and enhances with an increase in their concentration and duration of passivation. Strong adsorption of C_{10}PNa and C_{12}PNa on the reduced zinc surface, which can be described by the Temkin equation with a high value of the free adsorption energy was shown. Protective layer formed on zinc in C_{12}PNa solution consists of the [C_{12}PZn] complex with a ratio of ligand to complexing cation ≥ 1 : 1, ZnO and $Zn(OH)_2$.
Keywords: zinc, alkylphosphonic acids, passivity, ellipsometry, XPS.

Цинк, в первую очередь в виде оцинкованных сталей, широко применяется в промышленности и строительстве благодаря высокой коррозионной стойкости в агрессивных атмосферах. Долгое время с целью дополнительной противокоррозионной защиты цинковых покрытий их подвергали обработке в конвертирующих растворах на основе Cr(VI). Однако, в настоящее время использование канцерогенных соединений Cr (VI) для создания защитных покрытий на цинке ограничивается действующими в РФ и ЕС

[2] Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук при поддержке Российского научного фонда (Грант № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих плёнок органических соединений при защите от атмосферной коррозии»)

нормативными и правовыми документами [1, 2]. В связи с этим в последнее десятилетие продолжается поиск альтернативных, экологически безопасных ингибиторов коррозии цинка. Среди органических ингибиторов коррозии цинка в водных растворах в настоящее время известны карбоксилаты, азолы и их замещенные, молибдаты и силаны [3 -6]. Ингибирование ими коррозии цинка часто объясняется образованием защитного слоя на поверхности металла вследствие взаимодействия катионов цинка с органического ионом. В этом отношении заслуживают внимания фосфоновые кислоты, поскольку их склонность к образованию прочных комплексных соединений с катионами Zn^{2+} давно известна [7, 8]. Высокая реакционная способность фосфоновых кислот, их солей и комплексов, наряду с низкой токсичностью, позволяет использовать их для создания на поверхности металлов или их оксидов тонких пассивирующих пленок. При этом предпочтительнее могут быть алкилфосфоновые кислоты (АФ) или их соли, которые обладают большей поверхностной активностью и относительной гидрофильностью. Отличительной особенностью АФ является их способность образовывать на поверхности металлов плотные, хорошо упакованные самоорганизующиеся монослои (СОМ), препятствуя коррозии важнейших конструкционных металлов (Fe, Al, Cu, Zn) и их сплавов [9, 10]. Количество исследований пассивации цинка в присутствии АФ невелико и в основном они касаются модификации поверхности оксида цинка [11, 12]. Кроме того, авторы, исследуя АФ при формировании СОМ на цинке, часто не проводят прямых коррозионных или электрохимических испытаний, что не позволяет оценить защитные свойства образующихся слоев. Вместе с тем успешное использование АФ для модификации поверхности цинка и его оксида позволяет предположить и повышение их коррозионной стойкости в присутствии АФ.

В этой связи в настоящей работе изучали особенности адсорбции и пассивирующего действия натриевых солей децил- и додецилфосфоновой кислот ($C_{10}PNa$ и $C_{12}PNa$) по отношению к цинку в нейтральном боратном буферном растворе (ББР) с pH 7,4, содержащем 1 мМ NaCl. Исследования проводили комплексом коррозионных (в камере тепла и влаги), электрохимических (потенциодинамический) и физических (эллипсометрия и рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)) методов на цинке марки Ц0 (ГОСТ 3640-94) с содержанием Zn - 99,975%, а примесей (Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Cd, As) - до 0,025%. Пассивацию цинка $C_{12}PNa$ изучали на: естественно-окисленной на воздухе поверхности в условиях свободной коррозии; предварительно анодно-окисленной поверхности с одновременной анодной поляризацией; предварительно катодно-восстановленной поверхности совместно с катодной поляризацией.

Потенциодинамические исследования показали, что $C_{10}PNa$ и $C_{12}PNa$ способны пассивировать цинк в хлоридсодержащем ББР. Формирующиеся в их присутствии пассивные пленки повышают устойчивость цинка во влажной атмосфере и препятствуют локальной депассивации хлорид-ионами в нейтральном растворе. Пассивирующая способность этих АФ усиливается с увеличением их концентрации ($C_{ин}$), времени выдержки металла в растворе и наиболее выражена на свободной от оксидов поверхности, что поддерживается катодной поляризацией. Воздушно-образованная оксидная пленка на цинке не препятствует его пассивации $C_{12}PNa$ в условия свободной коррозии. Однако обработка анодно-окисленного цинка при анодной поляризации не переводит его в пассивное состояние. На примере $C_{10}PNa$ показано, что лучшими противокоррозионными свойствами обладают пленки, полученные на предварительно окисленной на воздухе поверхности цинка при повышении температуры раствора до 40 °С и продолжительности пассивации 2 ч при перемешивании раствора. Аналогичная пассивационная обработка в 2,5 мМ растворе $C_{12}PNa$ позволяет повысить коррозионную стойкость цинка в жестких условия 100 % относительной влажности в 11 раз, $\tau_{кор}$ = 134 ч (Табл. 1).

Защитное действие исследованных АФ повышается с увеличением длины углеводородного радикала. Это, по-видимому, связано с увеличением их гидрофобности, от которой зависит поверхностная активность аниона. Действительно, проведенные нами

потенциодинамические исследования в ББР, показали, что в присутствии C_{12}PNa переход цинка в пассивное состояние наблюдается при $C_{ин}$ в 2,5 раза меньшей, чем в случае C_{10}PNa.

Ценную информацию об особенностях адсорбции C_{10}PNa и C_{12}PNa на поверхности цинка даёт *in situ* метод эллипсометрии. Адсорбцию АФ на цинке исследовали из ББР (pH 7,4) при контролируемом потенциале металла: E = - 1,1 В («безоксидная» поверхность) и

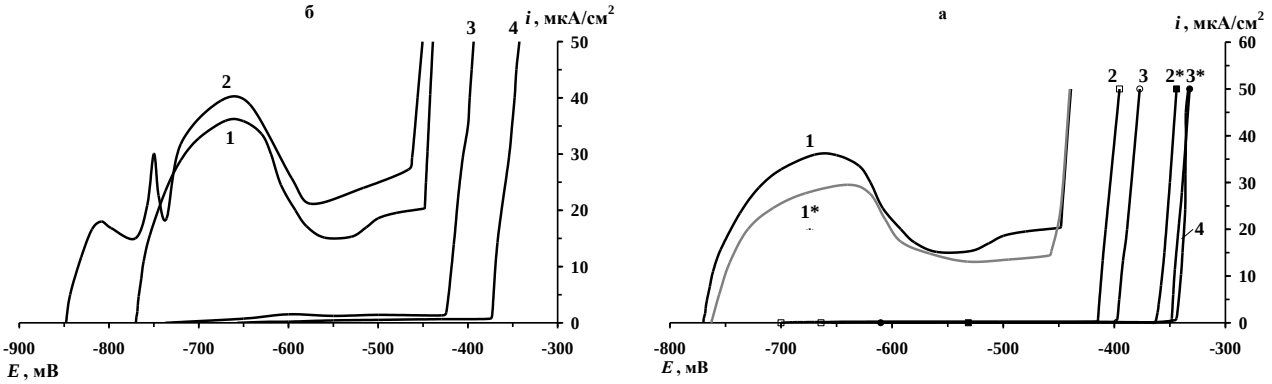


Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые цинка в ББР (pH 7,4), содержащем 1 мМ NaCl, без обработки (1, 1*) и после предварительной пассивации в присутствии C_{10}PNa (а) и C_{12}PNa (б) (в мМ): **1, 1*** - 0; **2, 2*** – 1; **3, 3*-** 2; **4** - 5, в течение 20 (**1 - 4**) и 120 (**1*-3***) мин.

Таблица 1 – Время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$) в камере тепла и влаги на образцах цинка, предварительно запассивированных в водном растворе C_{12}PNa при 40 °С.

Состав пассивирующего раствора, мМ	Продолжительность пассивации, мин	$\tau_{кор}$, ч
без обработки	-	12
1,0 C_{12}PNa	120	22
2,5 C_{12}PNa	60	77
	120	**134**
5,0 C_{12}PNa	60	28
	120	45

E = 0,2 В (предварительно окисленная поверхность). Эллипсометрические измерения адсорбции C_{10}PNa и C_{12}PNa на цинке из нейтрального ББР в согласии с электрохимическими исследованиями подтверждают прочную адсорбцию АФ на восстановленной поверхности при E = -1,1 В, объясняя их высокую пассивирующую способность (Рис.2). Изотермы адсорбции C_{10}PNa и C_{12}PNa на восстановленной поверхности цинка могут быть описаны уравнением Темкина. Высокие значения свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a°$) (Табл. 2) указывают на хемосорбцию АФ на цинке, возможно, вследствие образования труднорастворимых соединений органического аниона с Zn^{2+}. Адсорбционная активность

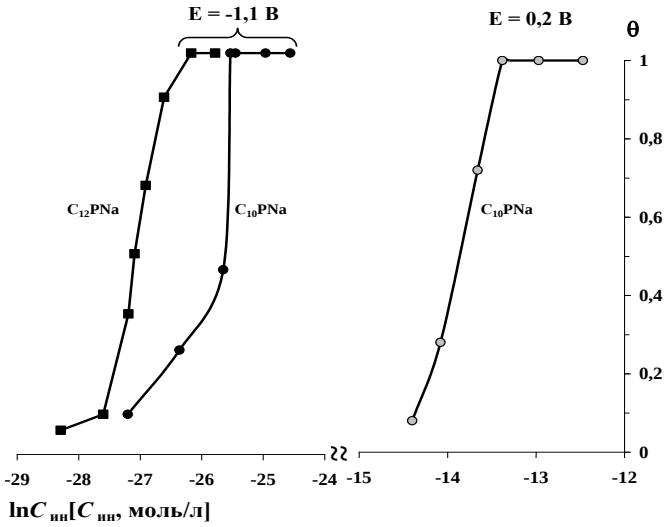


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции C_{10}PNa и C_{12}PNa на поверхности цинка при - 1,1 и 0,2 В в ББР с pH 7,4.

C_{12}PNa при катодном потенциале выше, чем C_{10}PNa, что, вероятно, связано с увеличением его гидрофобности, от которой зависит поверхностная активность аниона. Рассчитанная толщина адсорбированных монослоев (d) C_{10}PNa и C_{12}PNa при E = -1,1 В составила 0,5 и 1,7 нм соответственно. Адсорбция C_{10}PNa и C_{12}PNa при E = -1,1 не ограничивается монослойным заполнением, а носит полимолекулярный характер. На предварительно анодно-окисленной поверхности при E = 0,2 В адсорбция АФ затруднена вследствие формирования на нем оксидно-гидроксидного слоя. Так, для C_{12}PNa получить изотерму адсорбции вообще не удалось.

Таблица 2 – Адсорбционные константы при адсорбции C_{10}PNa и C_{12}PNa на цинке в ББР (pH 7,4) при - 1,1 и 0,2 В

АФ	B_{max}, 1/моль	B_{min}, 1/моль	$(-\Delta G°_{a,max})$, кДж/моль	$(-\Delta G°_{a,min})$, кДж/моль	f	d, нм
E = - 1,1 В						
C_{10}PNa	$3{,}45\cdot10^{13}$	$2{,}22\cdot10^{12}$	75,86	69,18	2,73	0,5
C_{12}PNa	$11{,}77\cdot10^{12}$	$5{,}55\cdot10^{12}$	88,70	82,50	0,8	1,7
E = 0,2 В						
C_{10}PNa	$3{,}48\cdot10^{7}$	$1{,}52\cdot10^{7}$	42,26	40,20	0,85	0,6

Для определения состава поверхностных слоёв, образованных на цинке в растворе C_{12}PNa, как в условиях свободной коррозии, так и при контролируемых потенциалах: E = - 1,1 В и 0,2 В, использовали метод РФЭС. Образцы цинка, обработанные в 1 мМ растворе C_{12}PNa, перед анализом отмывали дистиллированной водой в ультразвуковой (УЗ) ванне для удаления физически адсорбированных молекул. Обработка цинковых образцов в растворе, содержащем 1 мМ C_{12}PNa, независимо от потенциала электрода, приводит к появлению в спектре пика электронов фосфора P2p, который не исчезает после УЗ-отмывки. Энергия связи этих электронов $E_{св}$ = 133,5 эВ несколько ниже, чем для исходной кристаллической C_{12}P (134,0 эВ). Это указывает на частичное депротонирование кислоты в результате взаимодействия с цинком. В области $Zn2p_{3/2}$ электронов наблюдается слегка уширенный синглет с энергией связи 1022,0 ± 0,3 эВ. В то же время в Оже-спектре ZnLMM появляется наплыв со стороны больших энергий, который может быть выделен в виде отдельного компонента с максимумом при 500,0 ± 0,2 эВ (Рис. 3). Этот компонент обусловлен комплексом, сформировавшимся при взаимодействии цинка с кислородом, связанного с фосфором, т.е. образованием прочной координационной связи -Zn-O-P-. Таким образом,

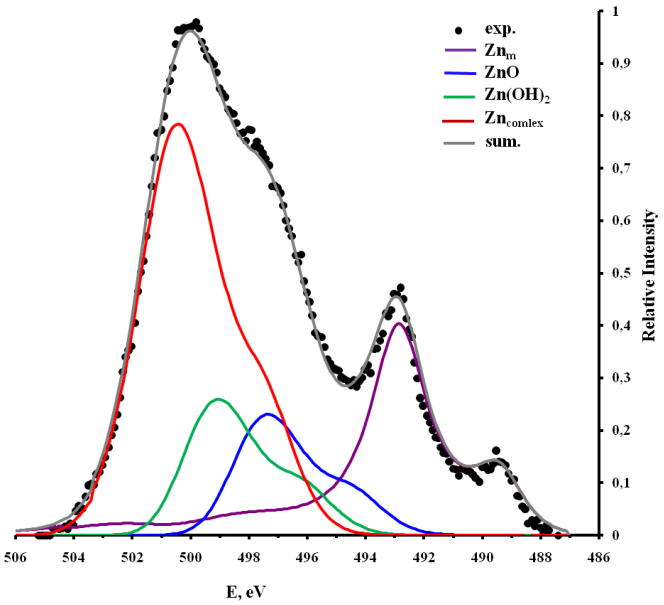


Рисунок 3 – Оже-спектр ZnLMM образца цинка, выдержанного 120 мин в ББР (pH 7,4) в присутствии 1 мМ C_{12}PNa при E = -1,1 В.

согласно РФЭС исследованиям в растворе C_{12}PNa на цинке формируется защитный слой, состоящий из комплекса [C_{12}PZn] с соотношением лиганда к катиону-комплекообразователю ≥ 1 : 1, оксида и гидроксида цинка.

Расчет толщины слоёв, формирующихся на поверхности цинка в растворе C_{12}PNa, показал, что наиболее толстый слой комплекса [C_{12}PZn] формируется при контакте с раствором C_{12}PNa предварительно катодно-восстановленной поверхности совместно с катодной поляризацией и естественно-окисленной на воздухе поверхности в условиях свободной коррозии. Это наряду с наименьшей толщиной оксидно-гидроксидного слоя, по-видимому, и обуславливает высокие защитные свойства пленок формирующихся при E = -1,1 В. Напротив, присутствие в пленке, сформированной на анодно-окисленной поверхности цинка при E= 0,2 В, толстого слоя ZnO и $Zn(OH)_2$ и тонкого слоя [C_{12}PZn] обуславливает его слабые защитные свойства, что мы и наблюдали при поляризационных измерениях (Табл. 2).

Таблица 2 – Толщины поверхностных слоев, сформированных на цинке в течение 120 мин в ББР (pH 7,4) в присутствии 1 мМ C_{12}PNa при $E_{кор}$, -1,1 и 0,2 В

***E*, В**	***d*, нм**		
	[C_{12}PZn]	**$Zn(OH)_2$**	**ZnO**
$E_{кор}$	7,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2	0,3 ± 0,2
0,2	2,7 ± 0,2	2,8 ± 0,2	3,0 ± 0,2
-1,1	7,3 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2

References

1. GN 2.1.5.1315-03 «Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water objects of drinking and cultural-domestic water use» In Russian.
2. RoHS 2002/95/EC (Restriction of Hazardous Substances Directive) // Official Journal of the European Union, L 37/19, 13.2.2003
3. Aramaki K. Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution // Corros. Sci. 2001. V. 43. P. 1985-2000.
4. Andreeva N.P., Ushakova Yu.V., Kuznetsov Yu.I., Agafonkina M.O., Kazansky L.P. and Andreev Yu.Ya. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. No. 7. P. 860 – 865.
5. Liu S., Zhong Y., Jiang R., Zeng Z., Feng Z., Xiao R. Corrosion inhibition of zinc in tetra-n-butylammonium bromide aerated aqueous solution by benzotriazole and Na_3PO_4 // Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 746-759.
6. Hansala W.E.G., Hansala S., Pflzlera M., Kornherra A., Ziffererb G., Nauer G.E. Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 200. P. 3056–3063.

7. Dyatlova, N.M., Temkina, V.Ya., and Popov, K.I., Kompleksony i kompleksonaty metallov (Complexones and Metal Complexonates), Moscow: Khimiya, 1988.
8. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, New York, Plenum Press, 1996, 283 p.
9. Mingalyov P.G. and Lisichkin G.V. Chemical Modification of Oxide Surfaces with Organophosphorus (V) Acids and Their Esters // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 541-557.
10. 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. V.6. P. 384-427.
11. Quiñones R., Raman A., Luliucci R.J. Investigation of phosphonic acid surface modifications on zinc oxide nanoparticles under ambient conditions // Thin Solid Films. 2014. V. 565. P. 155-164.
12. Perkins C.L. Molecular anchors for self-assembled monolayers on ZnO: a direct comparison of the thiol and phosphonic acid moieties // J. Phys. Chem. 2009. V.113. P. 18276-18286.

УДК 620.197.3
ББК 34.663

ПАССИВАЦИЯ МЕДИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ[3]

PASSIVATION OF COPPER BY 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE DERIVATIVES FOR PROTECTION AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION

Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П., Андреева Н.П.
Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P., Andreeva N.P.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Исследованы особенности формирования и антикоррозионные свойства пленок 5-алкил-3-амино-1,2,4-триазолов (5-алкил-3-АТ) на поверхности меди. Показано, что 5-алкил-3-АТ прочно адсорбируются на меди и пассивируют ее в нейтральном растворе. Слои 5-алкил-3-АТ эффективно предотвращают коррозию меди в атмосферных условиях. Согласно данным РФЭС защитный слой включает комплексы [Cu(I)-триазол], расположенные на оксиде Cu_2O. Ингибирующая способность триазолов может быть усилена использованием их смесей.
Ключевые слова: медь, производные 3-амино-1,2,4-триазола, пассивность, атмосферная коррозия

Abstract. The features of the formation and anticorrosion properties of films of 5-alkyl-3-amino-1,2,4-triazoles on the surface of copper are investigated. It was shown that 5-alkyl-3-AT are strongly adsorbed on copper and passivates it in a neutral solution. Layers of 5-alkyl-3-AT effectively prevent corrosion of copper in atmospheric conditions. According to XPS data, the protective layer includes [Cu(I) - triazole] complex located on the Cu_2O oxide. The inhibitive ability of 3-amino-1,2,4-triazole derivatives can be improved by use of their mixtures.
Keywords: copper; 3-amino-1,2,4-triazole derivatives; passivity; atmospheric corrosion

Широкий ряд ингибиторов коррозии меди и ее сплавов представлен гетероциклическими соединениями класса азолов. 1,2,3-бензотриазол (БТА) и его производные хорошо изучены в этой роли и широко используются на практике [1-4]. Популярность БТА обусловлена коммерческой доступностью, достаточной растворимостью в водне и высокой стабильностью. Попытки улучшить защитные свойства ингибиторов азольной группы путем введения заместителя (R), например алкила, в молекулу БТА существенно снижают их растворимость в воде, кислотные свойства и летучесть ингибитора, что ограничивает их применимость. Поскольку в большинстве случаев защита меди и ее сплавов азолами, особенно в нейтральных средах, в значительной степени обусловлена образованием комплексных соединений с катионами металлов [2], большие размеры молекул ингибиторов также могут играть отрицательную роль, вследствие стерических факторов. Более эффективные ингибиторы коррозии меди могут быть найдены среди производных 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ), которые, несмотря на меньшую гидрофобность по сравнению с БТА, также способны прочно адсорбироваться на этом металле [2, 5].

В настоящей работе изучены особенности пассивации меди в нейтральных водных растворах 5-алкил-производными 3-АТ с числом атомов углерода в заместителе n = 1, 5, 7, 9,

[3]Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук при поддержке Российского научного фонда (Грант № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих плёнок органических соединений при защите от атмосферной коррозии»)

11, 13, и проведена оценка защитных свойств сформированных ими слоев в условиях воздействия солевого тумана.

Исследования проводили коррозионным (в камере солевого тумана), электрохимическим (поляризационный потенциодинамический) и физическими (эллипсометрия и рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)) методами на меди марки М1.

Поляризационные кривые, полученные в нейтральном (pH 7.4) боратном буфере, содержащем 0,01 М NaCl и представленные на рис. 1, показывают, что 5-алкил-3-АТ с $n \geq 5$, способны пассивировать медь при очень низких концентрациях: $C_{ин}$ = 2.5÷4.0 мкМ. При больших концентрациях они также предотвращают локальную депассивацию меди хлоридами, катодный процесс также замедляется. Увеличение длины алкила, хотя и приводит к частичному улучшению пассивирующей способности 5-алкил-3-АТ, однако снижает их растворимость, вследствие чего при $n \geq 9$ быстро достигается предельная концентрация.

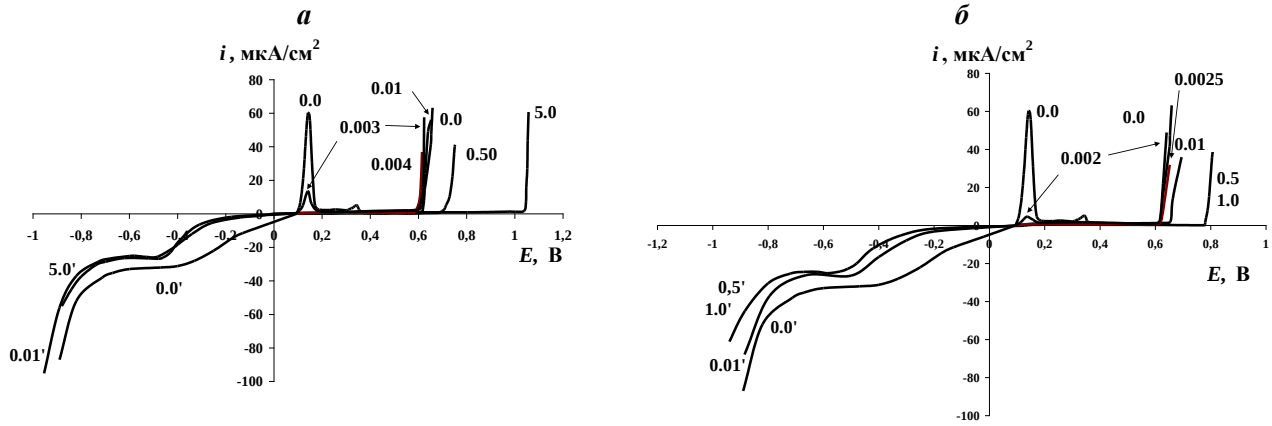


Рисунок 1 – Поляризационные кривые меди в боратном буферном растворе с pH 7.4, содержащем 10 мМ NaCl и добавки 5-пентил-3-АТ (а) или 5-ундецил-3 -АТ (б). Концентрация ингибитора в мМ указана возле кривых.

Высокая эффективность 5-алкил-3-АТ свидетельствует об их прочной адсорбции на поверхности меди. Эллипсометрические измерения показали, что изотерма адсорбции в области средних заполнений удовлетворяет уравнению Темкина: $\theta = (1/f)\ ln(B \cdot C)$. Результаты расчета адсорбционных характеристик 5-алкил-3-АТ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Адсорбционные параметры 5-алкил-3-АТ.

Ингибитор	3-АТ	CH_3-3-АТ	C_5H_{11}-3-АТ	C_7H_{15}-3-АТ	C_9H_{19}-3-АТ
$(-\Delta G^0_a)$, кДж/моль	57.7	70.0	78.0	82.0	85.0
f	0.30	0.45	0.30	0.43	0.30

Высокие значения $(-\Delta G^0_a)$ указывают на хемосорбционное взаимодействие 5-алкил-3-АТ с поверхностью меди, которое усиливается с возрастанием n. Значения f-констант лежат в диапазоне 0.30 – 0.45, что свидетельствует о низкой энергетической неоднородности поверхности меди. Для оценки количественного и качественного состава слоев, образованных на поверхности меди производными 3-АТ, был применен метод РФЭС на примере 5-пентил-3-АТ.

Образцы меди обрабатывали в течение 10 или 60 минут в растворе, содержащем 1 мМ 5-пентил-3-АТ, при 20 °С и E = 0 В, сушили при комнатной температуре и промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. После обработки меди спектры CuLMM характеризуются основными пиками, связанными с металлической медью, оксидом Cu_2O и пиком, который может принадлежать комплексу [Cu(I) - 5-пентил-3- АТ] (Рис.2). Следует отметить, что в спектрах Cu2p во всех экспериментах не наблюдалось сателлитных пиков,

что свидетельствует об отсутствии Cu^{2+} в поверхностных слоях. После разложения спектра CuLMM полученные интенсивности отдельных компонентов вместе с интенсивностями пиков C1s, O1s, N1s были введены в программу MultiQuant для оценки толщины поверхностных пленок. Предполагается, что слой Cu_2O образуется на медной подложке и над оксидом постепенно начинает расти слой комплекса [Cu(I) - 5-пентил-3-АТ], который покрыт гидроксильным слоем и загрязнениями. Рассчитанные толщины слоев на меди представлены в таблице 2. Толщина комплекса меди возрастает с увеличением продолжительности обработки, в то время как толщина оксидного слоя практически не изменяется.

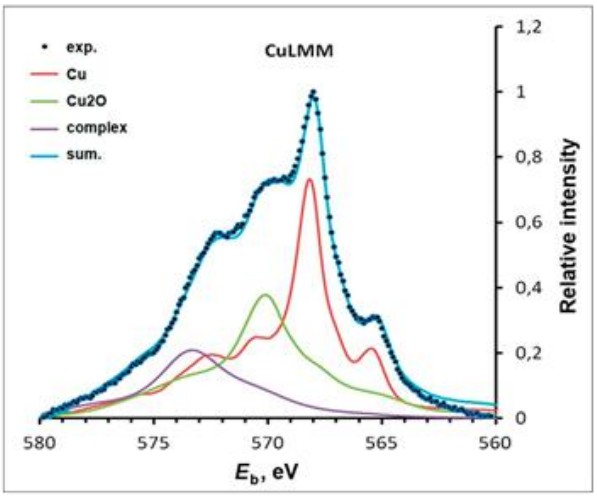


Рисунок 2 – Оже-спектр медного электрода, выдержанного в 1 мМ растворе 5-пентил-3-АТ в течение 1 ч при 20°С

Таблица 2 – Толщина слоев, сформированных на меди в 1 мМ растворе 5-пентил-3-АТ.

Продолжительность обработки, мин.	Толщина, нм			
	CH_x	OH	[Cu(I) - 5-пентил-3-АТ]	Cu_2O
10	2.72	0.45	2.98	2.64
60	2.38	0.41	4.07	2.74

Принимая во внимание хемосорбцию 5-алкил-3-АТ на поверхности меди, можно предположить высокое защитное последействие формируемых ими слоев. Это подтверждается результатами коррозионных испытаний образцов меди, обработанных в водно-спиртовых растворах 5-алкил-3-АТ при 60 °С, в условиях воздействия солевого тумана. При кратковременной пассивации меди (5 мин) в растворах, содержащих 8 мМ ингибитора, разница в защитном действии 5-алкил-3-АТ с $n = 5 \div 13$ невелика и время до появления признаков коррозии ($\tau_{кор}$) составляет 7-9 суток. При более длительной пассивации (60 мин) роль химической структуры 5-алкил-3-АТ проявляется более четко, и $\tau_{кор}$ возрастает с увеличением log*P* (логарифм коэффициента распределения вещества в системе октанол-вода, характеризующий гидрофобность молекул) практически линейно с 10.5 ($n = 5$) до 16 ($n = 13$) суток (рис. 3).

Исследование поверхностных слоев, сформированных на меди в течение 1 ч при 60 °С в растворе, содержащем 8 мМ 5-пентил-3-АТ, показало, что толщина оксида составляет 5,17 нм, комплекса – 3.85 нм. По сравнению с обработкой при t = 20 °С и меньшей концентрации ингибитора (1 мМ) возрастает толщина оксидных слоев, в то время как толщина комплекса практически не изменяется. Следует отметить, что речь идет только о химически связанных слоях, поскольку верхние слои были удалены ультразвуковой промывкой.

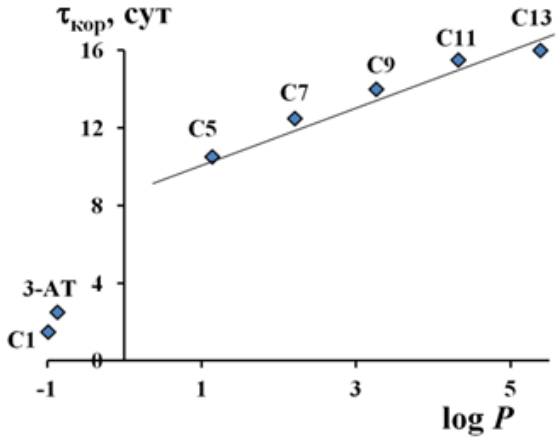


Рисунок 3 – Зависимость времени до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$) на образцах меди от гидрофобности (log*P*) 5-алкил-3-АТ. Обработка 1 ч при $t_{обр}$ = 60 °С в растворах, содержащих 8 мМ ингибитора. Испытания в камере солевого тумана.

Защитный эффект пленок 5-алкил-3-АТ повышается с увеличением продолжительности выдержки меди в их растворах (рис. 4). Например, для 5-тридецил-3-АТ обработка меди в течение 1 ч в растворе с $C_{ин}$ = 4 мМ обеспечивала ее стойкость в камере солевого тумана в течение 13.5 суток, в то время как после 2 или 3 ч обработки - 24 и 28 суток соответственно. Было обнаружено, что смеси производных аминотриазола могут быть заметно более эффективными, чем индивидуальные соединения. Во всех случаях эквимолярная композиция 5-пентил- и 5-ундецил-3-АТ превосходила по защитной способности ее компоненты при равной суммарной концентрации. Еще более эффективной оказалась смесь 5-гептил- и 5-тридецил-3-АТ, обеспечивающая полную защиту меди до 35 сут (после 3 ч обработки).

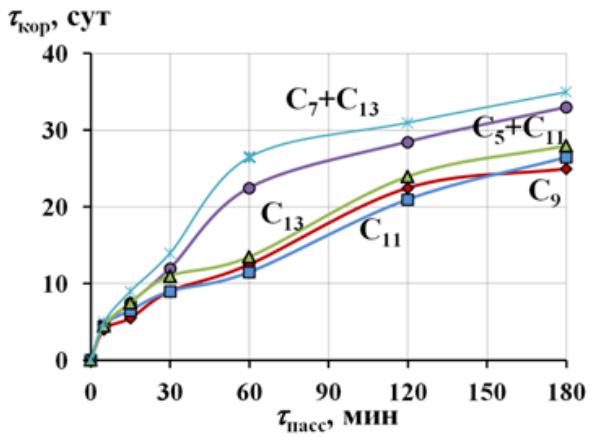


Рисунок 4 – Время до появления первых коррозионных поражений на образцах меди, обработанных в течение различного времени ($\tau_{пасс}$) в растворах 5-алкил-3-АТ ($t_{обр}$ = 60 °С, $C_{ин}$ = 4 мМ). Испытания в камере солевого тумана

Заключение

5-алкил-3-АТ способны прочно адсорбироваться на поверхности меди и пассивировать её в нейтральных водных растворах. Увеличение длины боковой цепи усиливает их защитные свойства. Адсорбция 5-алкил-3-АТ на окисленной поверхности меди адекватно описывается уравнением Темкина. Высокие значения свободной энергии адсорбции указывают на возможность образования химических связей, что подтверждается данными РФЭС, показавшими наличие комплексов [Cu(I) - 5-алкил-3- АТ] в защитной пленке. Сформированные на поверхности меди слои 5-алкил-3-АТ обеспечивают эффективную защиту от коррозии в условиях солевого тумана. Смеси производных 3-АТ, могут обладать значительно более высокими защитными свойствами, чем отдельные компоненты при равной суммарной концентрации.

Список использованной литературы

1. Cotton J. B., Scholes I. R. Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper // British Corrosion Journal. 1967. № 2. P. 1-5.
2. Kuznetsov Yu. I., Kazansky L.P. Physicochemical aspects of metal protection by azoles // Russian Chemical Reviews. 2008. V. 77. P. 219-232.
3. Frignani A., Fonsati M., Monticelli C., Fogagnolo M., Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: Inhibition of the anodic and cathodic reactions // Corrosion Science. 1999. V. 41. P. 1205-1215.
4. Frignani A., Fonsati M., Monticelli C., Fogagnolo M., Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part II: Formation and characterization of the protective films. Corrosion Science. 1999. V. 41. P. 1217-1227.
5. Rhattas K., Arit Chikh Z., Hajjaj N., Srhiri A., Jazouli T. Corrosion inhibition of copper in 3% NaCl by solution derivatives of 3-amino-1,2,4-triazole // Proc. of the 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors. Ferrara (Italy). 2005. V. 2. P. 797-803.

УДК 620.197.3
ББК 34.662

ЗАЩИТА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ГИДРОФОБНЫМИ ПЛЕНКАМИ ИНГИБИТОРОВ[4]
PROTECTION OF ALUMINUM AND ITS ALLOYS FROM ATMOSPHERIC CORROSION BY HYDROPHOBIC FILMS OF INHIBITORS

Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А.
A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov, A.A. Chirkunov

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS)

Аннотация: В работе показана возможность гидрофобизации и супергидрофобизации алюминиевых сплавов АД31 и АМг6 этанольными растворами триалкоксисиланов и стеариновой кислоты для их защиты от атмосферной коррозии.
Ключевые слова: коррозия, сплавы алюминия, ингибиторы коррозии, гидрофобизация, триалкоксисиланы, стеариновая кислота.

Abstract: In this paper, the possibilities of hydrophobization and superhydrophobization of aluminum alloys AD31 and AMg6, by ethanol solutions of trialkoxysilanes and stearic acid for corrosion protection was studied.
Keywords: corrosion, aluminum alloys, corrosion inhibitors, hydrophobization, trialkoxysilanes, stearic acid.

Сплавы алюминия широко применяются как конструкционные материалы в авиационной промышленности, автомобилестроении и судостроении. Для их защиты от коррозии в настоящее время используют конверсионные и лакокрасочные покрытия [1, 2]. Для повышения защитных свойств покрытий на сплавах алюминия ранее в качестве ингибиторов коррозии (ИК) широко использовали соединения шестивалентного хрома. Их высокая эффективность обусловлена не только способностью восстанавливаться с образованием труднорастворимых соединений хрома, но и возможностью залечивать дефекты покрытия, образующихся при эксплуатации изделия. Однако, в виду токсичности соединений Cr (VI) происходит постепенный отказ от их применения и замена органическими ингибиторами коррозии (ИК) [3, 4].

Известно, что коррозионную устойчивость металлов и сплавов можно повысить гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными (СГФ) покрытиями [5, 6], в том числе и алюминиевых сплавов [7-9].

Основным параметром, характеризующим гидрофобность поверхности, является краевой угол Θ_c. Для гладкой гидрофобной поверхности $90° \leq \Theta_c \leq 120°$, для достижения СГФ состояния, т.е. $\Theta_c \geq 150°$, необходимо учитывать морфологию поверхности. Кроме того, важным параметром СГФ покрытия является низкий угол скатывания капли с поверхности. При высоком значении угла скатывания, капля будет закреплена на поверхности, что может снизить коррозионную стойкость покрытия. Как правило, получение СГФ поверхностей включает две стадии: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем её модифицирование адсорбцией соединений с низкой поверхностной энергией, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи [5, 9]. Альтернативой использованию фторсодержащих соединений могут быть высшие карбоновые кислоты [10], например стеариновая (СК) [11], или фосфоновые кислоты [12].

В настоящей работе показана возможность гидрофобизации и даже супергидрофобизации алюминиевых сплавов АД31 и АМг6 спиртовыми растворами стеариновой кислоты и триалкоксисиланов (ТАС) для защиты от атмосферной коррозии.

[4] Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих пленок органических соединений на металлах при защите от атмосферной коррозии»).

Исходная поверхность алюминиевых сплавов гидрофильна и характеризуется низким значением Θ_c, для образцов АД31 и АМг6 Θ_c составляет не более $25\text{-}30^0$. Наиболее простой и доступный способ гидрофобизации металлов - применение этанольных растворов стеариновой кислоты (СК). Наличие длинного алкила в молекуле СК предполагает её высокую гидрофобность. ГФ свойства исследуемого соединения можно оценить используя логарифм коэффициента распределения в системе октанол-вода двух несмешивающихся жидкостей log *P*, для СК значение log *P* = 8,2.

Обработка сплава АМг6 в течение 4 ч в спиртовом растворе СК с *C* = 10 ммоль/л позволяет получить $\Theta_c = 101^0$. Однако для получения покрытий с высокими ГФ свойствами $\Theta_c \geq 120^0$ важно учитывать морфологию поверхности, т.е. необходимо создать поверхность с мультимодальной шероховатостью.

Доступный способ придания поверхности сплава АМг6 необходимой шероховатости – кратковременное (20 с) травление в растворе NaOH. Травление образца АМг6 с последующей модификацией поверхности в том же растворе СК позволяет получить $\Theta_c = 136^0$. Увеличение $C_{СК}$ до 20 ммоль/л увеличивает $\Theta_c = 139^0$ при 1 ч выдержке в этанольном растворе. Длительная выдержка 4 ч в растворе СК с $C_{СК}$ = 20 ммоль/л обеспечивает $\Theta_c = 142^0$.

Большое значение для практического применения получаемых ГФ слоев СК для защиты металлов и сплавов от коррозии имеет их стабильность. В связи с этим устойчивость получаемых ГФ слоев СК на поверхности сплава оценивалась после промывки гидрофобизированных образцов в дистиллированной H_2O и этаноле в течение 30 мин. Дальнейшее измерение Θ_c показало, что их величины после отмывки снижаются на $5\text{-}6^0$, что объясняется нарушением плотной упаковкой молекул СК в монослое.

Использование ТАС, например, даже простейшего и самого доступного из них – винилтриметоксисилана (ВС), весьма перспективно, хотя и менее эффективно, чем гидрофобизация СК. Так, 1 ч обработки в этанольном растворе ВС с $C_{вс}$ = 10 ммоль/л позволяет получить $\Theta_c = 114^0$. Промывание образцов АМг6 в растворе этанола не оказывает существенного влияния на значение Θ_c (не более 1^0). Увеличение $C_{ВС}$ = 20 ммоль/л позволяет увеличить Θ_c до 123^0.

Обработка другого Al сплава АД31 в течение $\tau_{обр}$ = 1 ч в этанольном растворе СК с *C* = 10 ммоль/л позволяет получить Θ_c = 141°. Увеличение продолжительности обработки Al сплава до $\tau_{обр}$ = 4 ч в том же растворе СК слабо влияет на Θ_c = 142°. Использование ВС оказалось также менее эффективно, чем гидрофобизация СК.

Слои, сформированные в растворе ВС стабильнее, благодаря возможности его химических превращений в силанол, затем в силоксан и, в конечном счете, полимеризации на поверхности [13]. Если этот процесс происходит на защищаемой поверхности металла, в него могут вовлекаться и другие адсорбирующиеся органические соединения. Следовательно, совместное применение гидрофобизирующего реагента с некоторыми ТАС может повысить барьерные свойства адсорбционных слоев и эффективность защиты металлов, в том числе Al и его сплавов.

Послойная обработка поверхности сплава АД31 в этанольных растворах ВС ($C_{ВС}$ = 10 ммоль/л, 1 ч), а затем СК ($C_{СК}$ = 10 ммоль/л, 1 ч) позволят получить СГФ покрытие с Θ_c = 160°. Послойная гидрофобизация раствором другого ТАС – ОТС с *C* = 10 ммоль/л (1 ч), а затем в СК *C* = 10 ммоль/л (τ = 1 ч) тоже обеспечивает СГФ (Θ_c = 159°). Использование композиции ВС и ОТС при ΣC = 20 ммоль/л (1:1), а затем обработка в растворе СК обеспечивает Θ_c = 150°, т.е. менее эффективна, чем послойная модификация сплава одним из ТАС со СК. Возможно, это связано с конкурентной адсорбцией ВС и ОТС на Al-сплаве, а также из-за способности ВС быстрее ОТС переходить на поверхности в силоксан.

Результаты измерений Θ_c во времени при выдержке образцов с покрытиями в дистиллированной H_2O свидетельствуют об относительно невысокой стабильности их СГФ-свойств (*Рис.*). Только послойная обработка сплава АД31 в растворах ОТС и СК после 36 ч экспозиции в H_2O сохраняет СГФ свойства (Θ_c = 152°). Для образцов, модифицированных в растворах ВС и СК послойно через 36 ч экспозиции в воде Θ_c снижается до 148°. Вместе с

тем, дальнейшая выдержка Al образцов с полученными покрытиями в H_2O, хотя и сопровождается снижением Θ_c, но даже через 49 суток для всех видов обработки ТАС и СК сохраняет ГФ состояние. Существенно**,** что очаги коррозии за столь длительное время не появляются. На необработанных же образцах сплава первые очаги коррозии (потемнение) видны уже через 24 ч.

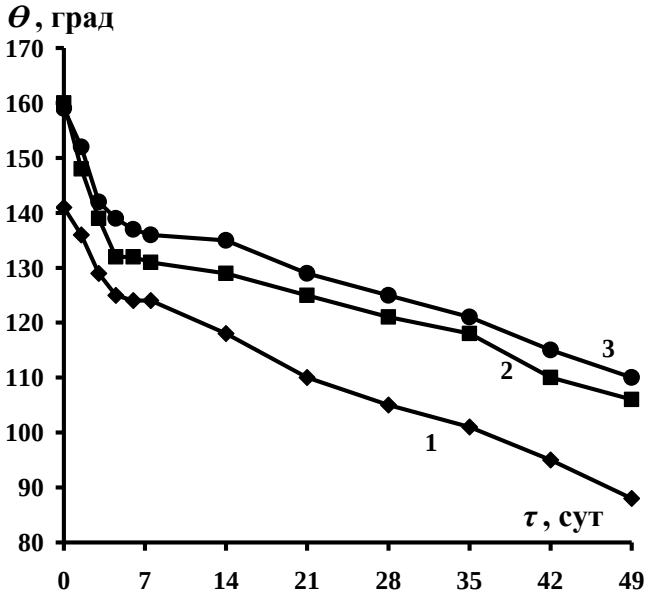


Рисунок – Изменение краевого угла Θ_c на образцах АД31 от времени выдержки образцов в дистиллированной H_2O послойно обработанных в этанольных растворах, содержащих (*C*, ммоль/л): **1** - 10 СК; **2** – 10 ВС и 10 СК; **3** – 10 ОТС и 10 СК.

Расчет толщины *d* с помощью эллипсометрического метода показал, что в растворе ВС формируются пленки с *d* = 2,5 нм. С учетом длины молекулы ВС *l* = 0,62 нм, можно предположить, что на поверхности сплава АД31 формируется ≈ 4 монослоя ВС. Для молекулы ОТС *l* = 1,16 нм, а *d* = 3,5 нм, что свидетельствует о формировании покрытия из ≈ 3 монослоев ОТС. Существенно, что ультразвуковая (УЗ) отмывка образцов в H_2O не влияет на *d* слоев ТАС, что является косвенным доказательством о значительной необратимости адсорбции ТАС на поверхности Al-сплава. Величина *d* слоя СК составляет ≈ 8 нм, но после УЗ-отмывки она уменьшается до ≈ 2,5 нм. Учитывая, что для молекулы СК *l* = 2,1 нм, можно предположить наличие на поверхности Al-сплава монослоя СК при вертикальной ориентации её молекул. При послойной обработке образцов в растворах ВС и СК; ОТС и СК величина *d* для получаемых покрытий равна 10 и 12 нм, соответственно.

Испытания в условиях нейтрального солевого тумана (*Табл.*) показали, что первые коррозионные поражения на поверхности сплава АД31 наблюдаются через 2-3 ч. Обработка в этанольных растворах ВС и ОТС увеличивает $\tau_{кор}$ = 7-10 ч. ГФ этанольным раствором СК эффективнее, чем растворами ТАС, а $\tau_{кор}$ = 32-36 ч. Послойная СГФ Al-сплава растворе ВС и СК $\tau_{кор}$ = 72 ч. Однако наиболее эффективной оказывается послойная СГФ в растворах 10 ммоль/л ОТС и 10 ммоль/л СК, а $\tau_{кор}$ достигает $\tau_{кор}$ = 86 ч.

Таблица – Время до появления первого коррозионного поражения ($\tau_{кор}$) на образцах сплава АД31, помещенных в камеру солевого тумана без и подвергнутых предварительно СГФ.

Предварительная обработка	$\tau_{кор}$, ***ч***
Без обработки	2
10 ммоль/л СК	32
20 ммоль/л СК	36
10 ммоль/л ВС	10
10 ммоль/л ОТС	7
Послойно 10 ммоль/л ВС и 10 ммоль/л СК	72

Послойно 10 ммоль/л ОТС и 10 ммоль/л СК	86

Заключение

Для получения ГФ и СГФ покрытий использование комбинаций алкоксисиланов с высшими алкилкарбоксилатами представляется весьма перспективным. В результате такой обработки на поверхности сплавов формируются покрытия толщиной 10-12 нм с Θ_c достигающим 160°, обладающие антикоррозионными свойствами.

Список используемой литературы:

1. Yu. I. Kuznetsov. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. 1996. New York and London: Plenum Press. 283 p.
2. Twite, R.L.; Bierwagen, G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. // Prog. Org. Coat. 1998, 33, 91–100.
3. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Montemor M.F., Ferreira M.G.S. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy // Electrochim. Acta 2007, 52, 7231-7247.
4. Boisier G., Portail N., Pebere N. Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate // Electrochim. Acta, 2010. 55 (21), P. 6182–6189.
5. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008, 77 (7), 583–600.
6. Zhang Y-L, Xia H, Kim E, Sun H-B. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties // Soft Matter, 2012,8, 11217-11231.
7. Lv F.Y., Zhang P. Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates // Applied Surface Science, 2014, 321, 166–172.
8. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminium alloy surface textured by nanosecond laser treatment // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Т. 7. № 34. С. 19500-19508.
9. Lu Z., Wang P., Zhang D. Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment // Corrosion Science, 91, (2015), 287–296.
10. Zhao L., Liu Q., Gao R., Wang J., Yang W., Liu L. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance // Corrosion Science, 80, (2014), P. 177–183.
11. Ying Huang, D.K. Sarkar, X. Grant Chen Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties // Applied Surface Science 356 (2015) 1012–1024.
12. Abohalkuma T., Shawish F., Telegdi J. Phosphonic acid derivatives used in self assembled layers against metal corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2014, Vol. 3, P. 151-159.
13. *Stratmann M., Furberh W., Grundmeier G., et al.* In the book: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Ed. By Marcus P., Oudar J. New York. Marcel Dekker. Inc.1995. P.373-420.

УДК 620.197.3
ББК 34.663

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПАРОФАЗНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
NEW PROSPECTS OF VAPOR-PHASE METAL PROTECTION FROM ATMOSPHERIC CORROSION

Гончарова О.А.
O.A. Goncharova

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Атмосферная коррозия – наиболее распространённый вид коррозии металлов и сплавов. Её проявления настолько многочисленны и разнообразны, что совершенствование методов борьбы с ней не утрачивает своей актуальности и в настоящее время. На борьбу с ней приходится около 50 % всех затрат на противокоррозионную защиту. Продление сроков хранения и эксплуатации металлоконструкций и изделий – одна из основных целей решения многовековой проблемы атмосферной коррозии металлов.
Ключевые слова: парофазная защита, летучие ингибиторы коррозии, силаны, камерные ингибиторы коррозии

Abstract. Atmospheric corrosion is the most prevalent type of corrosion of metals and alloys. Its manifestations are so numerous and varied that improving the methods of fighting with it does not lose its relevance even now. Fighting it accounts for about 50% of the total cost of anti-corrosion protection. The extension of the shelf life and operation of metal structures and products is one of the main goals of solving the centuries-old problem of atmospheric corrosion of metals.
Keywords: vapor phase protection, volatile corrosion inhibitors, silanes, chamber corrosion inhibitors

Среди средств борьбы с атмосферной коррозией важную роль занимают летучие ингибиторы коррозии (ЛИК). Наиболее масштабное использование ЛИК при межоперационном хранении и консервации изделий в разных отраслях промышленности не в последнюю очередь связано с простотой использования. ЛИК не требует искусственного нанесения их на поверхность металлов, а также специальных мер по их удалению. Последнее обстоятельство играет важную роль в применении ЛИК для защиты различной техники, в том числе и военной, при ее длительном хранении, поскольку в случае необходимости она может быть быстро введена в действие.

Существенно, что пары ЛИК, самопроизвольно проникающие в различные щели и зазоры, могут насыщать агрессивную жидкость, нередко конденсирующуюся в труднодоступных местах, тем самым, обеспечивая необходимую защиту и в жидкой фазе. Именно с этой способностью ЛИК связано их применение в энергетике и для защиты внутренней поверхности газопроводов.

Современные достижения в области создания ингибиторов коррозии позволили создать ЛИК эффективные даже в условиях конденсации влаги на металлах [1, 2].

Толщины формируемых ЛИК на металлах защитных адсорбционных пленок, как правило, наноразмерны [3]. При защите от коррозии прецизионных металлических изделий, например, подшипников, электро- или радиоаппаратуры и особенно микроэлектронной техники, которая обычно осуществляется в умеренных по коррозивности средах, эта особенность ЛИК весьма привлекательна.

Основным условием применения ЛИК и в тоже время ограничивающим фактором применения является обязательная герметизация защищаемого объема, в идеальном случае 100%. В противном случае происходит десорбция ингибитора с поверхности металла, что в свою очередь ведет к инициированию коррозии. Для повышения защитных свойств ЛИК в агрессивной атмосфере, необходимо увеличить способность его компонентов к необратимой адсорбции, во многом связанной с гидрофобными свойствами формирующейся на поверхности металлов адсорбционной пленки. В этом отношении заслуживают внимания летучие силаны, которые взаимодействуя с молекулами воды подвергаются химическим превращениям, приводящим к образованию разветвленных и сетчатых полиорганосилоксановых структур, уже не обладающих летучестью. Существенно, что катализаторами этих превращений силанов являются амины, которые часто сами являются ЛИК [4, 5].

В связи с этим нами было выдвинуто и экспериментально подтверждено предположение, что совместное применение ЛИК с алкоксисиланом, способным под влиянием воды превращаться в полиалкоксисиланы и частично полимеризоваться, может придать более высокие защитные свойства адсорбционным слоям ЛИК, а самое главное обеспечить необратимость адсорбции [6]. Коррозионные испытания наноразмерных слоев, полученных адсорбцией, в том числе при совместной и послойной адсорбции ЛИК и силанов на металлах и сплавах подтвердили их высокую эффективность в условиях 100%-ной влажности воздуха (таблица 1).

Таблица 1 – Защита металлов наноразмерными пленками, адсорбированными из газопаровой фазы ЛИК и их композиций с силанами в условиях 100%-ной влажности и периодической конденсации влаги на образцах

ЛИК	Ст 3	М1	Ц0	Д16	Л63
ИФХАН-67	++	+	+	++	+
ИФХАН-118	++	++	+	++	++
ИФХАН-61	+	--	-	++	-
Винилтриметоксисилан (ВТМС)	-	±	-	±	±
ИФХАН-67 + ВТМС послойно	++	++	+	++	++
ВТМС + ИФХАН-67 одновременно	++	++	±	++	+
ИФХАН-61 + ВТМС послойно	+	+	±	±	+
ИФХАН-118 + ВТМС послойно	±	++	±	+	++

*где (++) - полная защита, (+) – незначительное изменение цвета, (±) – незначительные коррозионные поражения, (-) – короозионные поражения, (--) – инициирование коррозии.

Подтверждением необратимости адсорбции ЛИК и силанов служат результаты полученные эллипсометрическим методом (рисунок 1). В случае, когда стальной образец сначала выдерживали в парах ЛИК, в данном случае ИФХАН-67, а затем в парах винилтриэтоксисилана, после открытия экспериментальной ячейки десорбция с поверхности металла не наблюдалась на протяжении месяца. Это в свою очередь может служить доказательством длительного защитного последействия. В ходе эксперимента, также удалось

обнаружить, что силан прекрасно адсорбируется на поверхности металла с уже адсорбированным ЛИК, но при этом ЛИК не адсорбируется на металле с адсорбированным силаном. Этот эффект можем наблюдать на кривой 4.

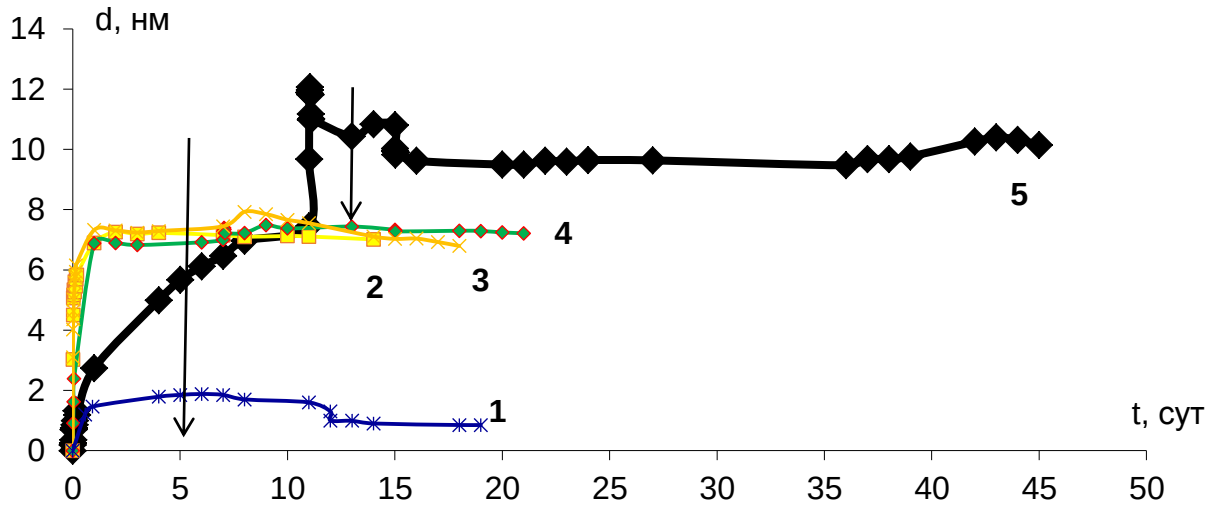


Рисунок 1 – Кинетика роста пленок ЛИК и силанов на поверхности Ст3: 1 – ИФХАН-61, 2 – винилтриметоксисилан, 3 – винилтриэтоксисилан, 4 – винилтриэтоксисилан+ИФХАН-61, 5 – ИФХАН-67+винилтриэтоксисилан. Стрелкой отмечен момент открытия экспериментальной ячейки.

Новой возможностью повышения устойчивости и защитного последействия адсорбционных слоев ингибиторов может быть использование относительно малолетучих соединений, со значительно более низким давлением насыщенных паров, чем у традиционных ЛИК. Однако из-за низкого давления паров значительно удлиняется время формирования защитной пленки. Выходом из ситуации, с нашей точки зрения, является обработка металлоизделий парами малолетучих соединений в течение достаточно короткого времени, но в замкнутом объеме - камере, при повышенной температуре, когда давление паров малолетучих соединений многократно возрастает относительно комнатных условий. Так называемый камерный способ защиты металлов. Ингибиторы, применяемые при данном способе защиты, были названы камерными ингибиторами коррозии.

Камерный способ защиты был апробирован нами по отношению к стали Ст3, меди М1, цинку Ц0 и алюминиевому сплаву Амг6 [7-12]. В данных работах была показана принципиальная возможность создания эффективной технологии межоперационной защиты изделий с помощью обработки их в парах малолетучих ингибиторов коррозии, способных к хемосорбции на поверхности металлов и созданию ультратонких защитных слоев.

Заключение

За последние годы парофазная защита металлов продолжает совершенствоваться прежде всего в области защиты от атмосферной коррозии. ЛИК способны проникать в щели и зазоры, недоступные другим средствам защиты, обеспечивают защиту сложных «полиметаллических» изделий даже под слоями продуктов коррозии и отложений, эффективны в любых климатических условиях. Их применение при консервации большинства изделий не требуют специального оборудования.

Большое внимание уделяется повышению надёжности парофазной защиты. Совместное применение ЛИК и силанов позволяет обеспечить эффективную защиту металлов и сплавов ими при нарушении целостности упаковки (разгерметизации).

Новый метод межоперационной защиты металлоизделий - обработка их в горячих парах малолетучих ингибиторов коррозии, способных к адсорбции на поверхности металлов и

создающих ультратонкие защитные слои с эффектом длительного защитного последействия. Это создаёт принципиальную возможность создания эффективной технологии защиты от коррозии даже с негерметичной упаковкой изделий.

Список использованной литературы

1. Гончарова О.А., Лавринова Н.В., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Влияние летучего ингибитора ИФХАН-118 на электрохимическое и коррозионное поведение металлов. Коррозия: материалы, защита. 2009. № 4. С. 23-26.

2. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Агафонкин А.В. О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами. Коррозия: материалы, защита. 2009. № 10. С. 29-33.

3. Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Андреева Н.П., Максаева Л.Б., Петрунин М.А., Кузнецов Ю.И. Адсорбция паров летучего ингибитора ИФХАН-118 на железе и стали. Коррозия: материалы, защита. 2016. № 2. С. 28-31.

4. Михальский А.И.. Органофункциональные аппреты в наполненных полимерных системах. Сб. Итоги науки и техники. Серия химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 19. Москва. 1984. С. 151-222

5. Stratman M., Furbeth W., Grungmeier G., Losch R., Reinartz C.R. Corrosion inhibition by adsorbed organic monolayers // Corrosion Mechanism in Theory and Pratice 1995. C. 373-419

6. Goncharova O. A., Kuznetsov Yu. I., Andreev N. N., and Nad'kina E. A.. Depositing Nanolayers of Volatile Organic Compounds on Metals for Higher Resistance to Atmospheric Corrosion.// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2016, Vol. 52, No. 7, pp. 1170–1176.

7. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S.. Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 2, 203-212.
DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-7

8. Goncharova OA, Andreev NN, Luchkin AY, Kuznetsov YI, Andreeva NP, Vesely SS. Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole, and their mixtures. Materials and Corrosion. 2019; 70; 161–168.
DOI: https://doi.org/10.1002/maco.201810366

9. Goncharova O.A., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P. and Kuznetsov D.S.. A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 3, 340-351
DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-5

10. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu, Andreev N.N., Andreeva N.P., Vesely S.S. Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion // *Int. J. of Corros. and Scale Inhib.*, 2018 том 7, № 4, с. 657-672
DOI: http://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12

11. Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. and Vesely S.S.. Corrosion screening of chamber inhibitors for an aluminum alloy // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2019, том 8, № 2, 257-267
DOI: 10.17675/2305-6894-2019-8-2-7

12. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Защита стали обработкой парами октадециламина, 1,2,3-бензотриазола и их смеси при повышенной температуре // Коррозия: материалы, защита, 2017, № 12, с. 20-26

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОЙ ГРУППЫ ПАВ НА ЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ АЛКАНОВ
THE POLAR GROUP SAS INFLUENCE ON THE PROTECTIVE EFFICIENCY OF THE ANTICORROSIVE COMPOSITIONS ON THE BASE OF ALKANES

Таныгина Е.Д.[1], Дорохов А.В.[1,2]
H.D. Tanygina [1], A.V. Dorokhov [1,2]

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина[1]
Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве[2]
(Россия, г. Тамбов)
Derzhavin Tambov State University[1]
All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture[2]
(Tambov, Russia)

Аннотация. Исследована защитная эффективность (Z) пленок гомологических смесей предельных аминов (C_{10}-C_{14}) или амидов карбоновых кислот (C_{10}-C_{23}) на базе алканов или индустриального масла по отношению к коррозии Ст3. Предполагается возможность совместной адсорбции молекул или мицелл ПАВ, что не исключает адсорбцию молекул сольвента. Адсорбция обратных мицелл ПАВ определяет защитную эффективность масляных композиций ПАВ.
Ключевые слова: защитная эффективность, адсорбция молекул или мицелл.

Annotation. The protective efficiency (Z) of the films of homological mixtures of saturated amines (C_{10}-C_{14}) or amides of higher carboxylic acids (C_{10}-C_{23}) on base of alkanes or industrial oil with reference to St3 atmospheric corrosion has been investigated. It is supposed the competitive adsorption of the molecules and micelles of SAS. It does not exclude an opportunity of the non-polar solvent molecule adsorption. The SAS reverse micelles adsorption determines the protective efficiency of the oil compositions of SAS.
Key words: protective efficiency, adsorption of the molecules and micelles.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования [1 - 5] проблема механизма воздействия ПАВ на скорость коррозии стали не решена. При изучении механизма действия ПАВ часто используют экспериментальные данные, полученные из адсорбционных измерений: степень заполнения поверхности электрода (θ) органическим веществом и стандартную энергию адсорбции $\Delta G^{o}_{адс}$ [6]. Показано, что не все ПАВ одинаково влияют на скорость электрохимических реакций даже при одинаковом значении θ [2]. $\Delta G^{o}_{адс}$ зависит и от гидрофильности металла, то есть от энергии взаимодействия молекул воды с металлической поверхностью.

Адсорбируясь, молекулы или мицеллы ПАВ часто образуют стуктурированные слои, оказывая блокировочное действие. Например, изотерма адсорбции олеата натрия из водного раствора на поверхности железа имеет S-образную форму и отражает полимолекулярный характер адсорбции. Первые два слоя образуются по изотерме Фрумкина, причем с удалением от поверхности энергия адсорбции уменьшается. Первый монослой олеата натрия на пассивном железе представляет собой комплексное соединение, образованное за счет взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью [7]. При адсорбции молекулы $C_nH_{2n+1}COOH$ на металлической поверхности ее ориентация сопровождается деформацией функциональной группы. Дипольный момент μ молекулы стеариновой кислоты составляет $1{,}65\ 10^{-31}$ Кл м, тогда как μ карбоксильной группы в C_2H_5COOH (раствор) – $5{,}6\ 10^{-30}$ Кл м [8]. Если рассматривать металлическую поверхность как ионную решетку, погруженную в электронную жидкость, то в монослое функциональные группы –COOH взаимодействуют с

закономерно чередующимися микрополями кристаллической решетки противоположных знаков. В связи с этим смежные –COOH группы молекул RCOOH имеют обратную ориентацию μ [8]. Свободная энергия донорно-акцепторного взаимодействия частиц ПАВ с металлом монотонно зависит от потенциала ионизации ПАВ [9].

В настоящей работе изучены кинетические параметры электрохимической коррозии стали в нейтральном хлоридном растворе в отсутствие и при наличии защитных пленок предельных аминов (C_{10}-C_{14}) или амидов карбоновых кислот (C_{10}-C_{23}) на базе алканов или индустриального масла. Индивидуальные апротонные растворители позволяют оценить вклад противокоррозионной присадки в защитное действие композиций на основе минеральных масел и избежать синергетического и антагонистического влияния компонентов масел.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве противокоррозионной присадки использованы: гомологическая смесь предельных аминов фракции $C_{10\text{-}14}$ или амиды высших карбоновых кислот $C_{17}H_{33}CONH_2$; $C_{21}H_{41}CONH_2$, $C_{10\text{-}23}H_{21\text{-}47}CONH_2C_{10\text{-}23}$. Концентрация ПАВ = 10 масс. %. Растворители – н-C_7H_{16}; н-C_9H_{20}; н-$C_{10}H_{22}$ (квалификации х.ч.) или индустриальное масло И-20А. Алканы имитируют минеральные масла, то есть растворитель-основу для активного начала (ПАВ).

Потенциостатические поляризационные измерения проведены на горизонтально расположенном электроде из Ст3, армированном в эпоксидную смолу и покрытом пленкой изучаемого состава толщиной ~ 20 мкм (гравиметрическая оценка), в предположении образования равномерного покрытия. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла “Пирекс“ с разделенными шлифом анодным и катодным пространством (потенциостат П5827м). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – гладкая платина. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш. Из потенциостатических поляризационных кривых, полученных в 0,5 М растворе NaCl в по формуле Z_i, % = $[(i_o - i_{инг})/i_o]$ 100 % рассчитывали интегральную эффективность торможения коррозионного и анодного (Z_a, при фиксированном анодном потенциале -0,25 В) процессов, где i_o и $i_{инг}$ – величины плотности внешнего поляризующего тока в отсутствие и при наличии защитной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ поляризационных потенциостатических измерений на Ст3 в отсутствие и при наличии пленок защитных композиций (20 мкм) показывает, что амиды и амины $C_{10\text{-}14}H_{21\text{-}29}NH_2$ являются ингибиторами анодного действия, которое зависит от природы ПАВ и неполярного растворителя (рис. 1 и 2).

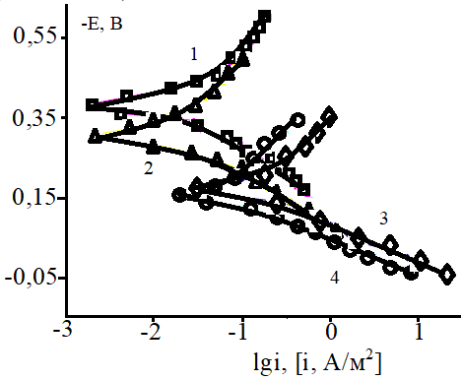


Рисунок 1 – Поляризационные кривые, полученные на стали Ст3 в 0,5 М NaCl под пленками 10 %-ных растворов аминов и алканов: 1 – н-C_9H_{20}; 2 – н-$C_{10}H_{22}$; 3 – индустриальное масло; 4 - н-C_7H_{16}.

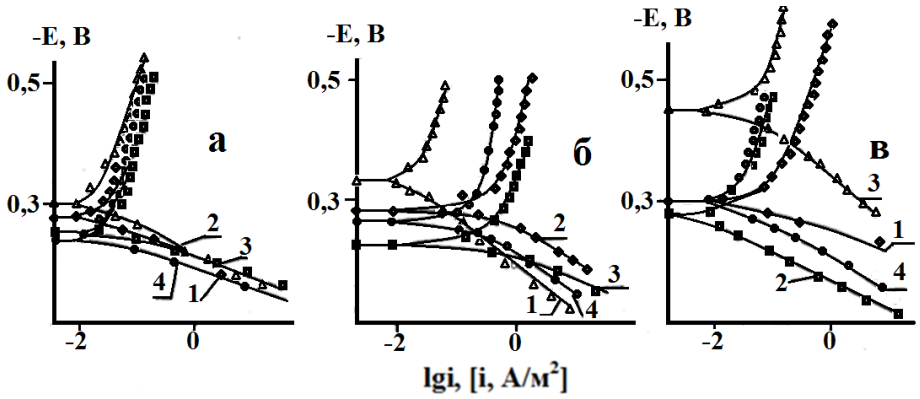


Рисунок 2.1 – Потенциостатические поляризационные кривые Ст3, покрытой композициями на базе амидов и н-C_9H_{20}, в 0,5 М NaCl. а - $C_{17}H_{33}CONH_2$, б - $C_{10\text{-}23}H_{21\text{-}47}CONH_2$, в - $C_{21}H_{41}CONH_2$. $C_{ПАВ}$, масс. %: 1 - 3, 2 - 5, 3 - 7. 4 - 10.

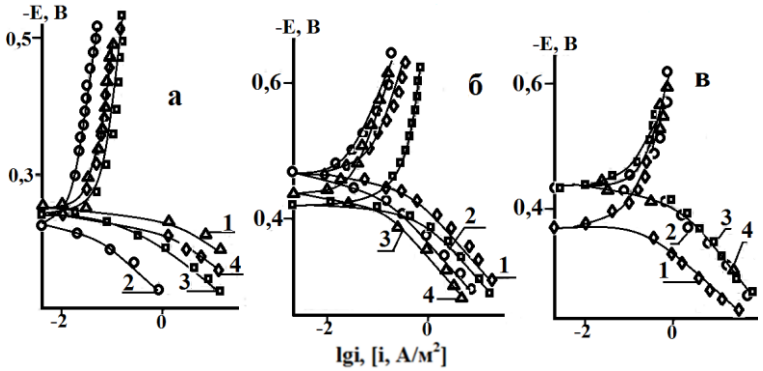


Рисунок 2.2 – Потенциостатические поляризационные кривые Ст3, покрытой композициями на базе амидов и н-$C_{10}H_{22}$, в 0,5 М растворе NaCl. а - $C_{17}H_{33}CONH_2$; б - $C_{10\text{-}23}H_{21\text{-}47}CONH_2$; в - $C_{21}H_{41}CONH_2$. $C_{ПАВ}$, масс. %: 1 - 3, 2 - 5, 3 - 7. 4 - 10.

Скорость коррозии незащищенной Ст3 составляет 6,8 $\cdot 10^{-2}$г/м^{2}ч, $E_{кор}$= -0,45 В, $i_{кор}$= $45 \cdot 10^{-3}$ А/м^2; b_a = 0,05 В; b_k = 0,10 В. Рост длины углеводородного радикала аминов повышает защитную эффективность композиций на базе неполярных растворителей [9], для амидов имеет место обратный эффект (рис. 2) при $C_{ПАВ}$ = const, $n_{c\ solvent}$ = const. Замена индивидуальных аминов на гомологические смеси, как правило, увеличивает Z композиций [10].

При прочих равных условиях смещение $E_{кор}$ в сторону более положительных потенциалов Ст3 под пленкой состава, содержащего амины, больше, чем для амидов. Этот эффект зависит от природы растворителя: для амидов он резко возрастает при переходе к маслу, а для аминов $E_{кор} \approx$ const при $n_{c\ растворителя} \geq 9$ (рис. 3).

Рисунок 3 – $E_{кор}$ Ст3 под пленкой композиций $C_{10\text{-}23}H_{21\text{-}47}CONH_2$ (a), $C_{10\text{-}14}H_{21\text{-}29}NH_2$ (b). Растворитель (solvent): h – н-C_7H_{16}; n – н-C_9H_{20}; d – н-$C_{10}H_{22}$; OIL – индустриальное масло И-20А.

$i_{кор}$ Ст3 под пленкой композиций амидов находится в пределах 0,08-0,16 А/м^2 и превышает таковую для аминов и при прочих равных условиях. $i_{кор}$ Ст3 под пленкой композиций аминов уменьшается с ростом $n_{c\ растворителя}$. Тафелевы коэффициенты анодных кривых (b_a) амидов и аминов близки. Амиды характеризуются $db_a/dn_{c\ растворителя}$= const (за

исключением композиции на базе н-$C_{10}H_{22}$), амины - $db_a/dn_{c\ растворителя} < 0$ при $n_{c\ растворителя} > 10$ (рис. 4). Тафелев наклон катодных кривых Ст3 (b_c) под пленкой композиций аминов и амидов увеличивается с ростом $n_{c\ растворителя}$. $b_c(RCONH_2) < b_c(RNH_2)$ (рис. 5). Анодное действие аминов превышает таковое для амидов и не зависит от природы растворителя (рис. 6).

Рисунок 4 – b_a Ст3 под пленкой композиций $C_{10-23}H_{21-47}CONH_2$ (a), $C_{10-14}H_{21-29}NH_2$ (b). Растворитель (solvent): h – н-C_7H_{16}; n – н-C_9H_{20}; d – н-$C_{10}H_{22}$; OIL – индустриальное масло И-20А.

Рисунок 5 – b_c Ст3 под пленкой композиций $C_{10-23}H_{21-47}CONH_2$ (a), $C_{10-14}H_{21-29}NH_2$ (b). Растворитель: h – н-C_7H_{16}; n – н-C_9H_{20}; d – н-$C_{10}H_{22}$; OIL – индустриальное масло И-20А.

Рисунок 6 – Z_a Ст3 под пленкой композиций $C_{10-23}H_{21-47}CONH_2$ (a), $C_{10-14}H_{21-29}NH_2$ (b). Растворитель: h – н-C_7H_{16}; n – н-C_9H_{20}; d – н-$C_{10}H_{22}$; OIL – индустриальное масло И-20А.

Разные ПАВ, как активное начало противокоррозионных композиций, обладают различной защитной эффективностью, которую принято связывать с донорно-акцепторным взаимодействием полярной группы (чаще атома азота, имеющего дробный заряд) с адсорбционными центрами на металлической поверхности. Распределение зарядов в молекуле ингибитора δ приведено в таблице 1 (метод AM1 для аминов и амидов при 300 К, в вакууме и шаге 100). Дипольный момент μ гомологов аминов растет с ростом n_c (таблица 1). $\mu(RCONH_2) > \mu(RNH_2)$. $d\mu(RCONH_2)/dn_{c\ SAS} = 0$. δ атома азота в молекулах амидов отрицательнее такового в аминах. δ(αC) при переходе от аминов к амидам меняет знак. Длина связи (*l*) между атомами αC – N постоянна для гомологов аминов и уменьшается при переходе к амидам. Дробный заряд на атоме кислорода в молекулах $RCONH_2$ сопоставим с таковым для атома азота, следовательно, можно предполагать молекулярную адсорбцию ПАВ и по атому кислорода. Если защитная эффективность композиций ПАВ на базе неполярных растворителей определяется донорно-акцепторным взаимодействием (ДАВ) полярной группы с активными центрами на металлической поверхности, тогда Z амидов должно превышать таковое для аминов, что противоречит поляризационным измерениям. Кроме того, ДАВ поверхностно-активных веществ и стали не должно зависеть от природы неполярного растворителя, что не соответствует электрохимическим данным. Если композиции ПАВ представляют собой мицеллярные растворы, тогда наряду с молекулярной адсорбцией возможна мицеллярная адсорбция, и не исключена адсорбция молекул неполярного растворителя. Адсорбированные агрегаты ПАВ (обратные мицеллы)

ориентированы углеводородными радикалами к металлической поверхности, поэтому адгезия олигомеров ПАВ разной природы должна быть идентична, поскольку δ(ωC) = const (без учета хемосорбции молекул ПАВ и сольватации мицелл) и аналогична адсорбции молекул неполярного растворителя. Длина молекулы позволяет оценить толщину хемосорбированного мономолекулярного слоя.

Таблица 1 – Дипольный момент (μ, Д), расстояние (l, Å), заряд (δ) динамической структуры молекул. (Геометрическая оптимизация молекул не учтена)

ПАВ	μ, Д	$l_{\text{N-αC}}$, Å / $l_{\text{O-αC}}$, Å	$-\overset{\delta}{N}=$	$\overset{\delta}{O}=$	$-\alpha\overset{\delta}{C}\equiv$	$-\omega\overset{\delta}{C}\equiv$	Длина молекулы, Å
$C_{10}H_{21}NH_2$	1,38	1,44/-	-0,35	-	-0,08	-0,21	12,19
$C_{14}H_{29}NH_2$	1,50	1,43/-	-0,33	-	-0,08	-0,21	16,00
$C_{10}H_{21}CONH_2$	3,90	1,37/1,25	-0,43	-0,37	+0,30	-0,21	11,80
$C_{17}H_{33}CONH_2$	3,90	1,38/1,27	-0,44	-0,37	+0,30	-0,21	20,20

$-\alpha\overset{\delta}{C}\equiv$ и $-\omega\overset{\delta}{C}\equiv$ - ближайший и наиболее удаленный от полярной группы атом углерода.

ПАВ на поверхности стали при нормальной ориентации к ней углеводородных радикалов. Если защитное действие обусловлено ДАВ молекул ПАВ с металлом, тогда увеличение $n_{c\ ПАВ}$ должно повышать поверхностную активность, толщину адсорбционного мономолекулярного слоя и Z композиций. Одновременно увеличивается и дипольный момент RNH_2. Для амидов μ = const; $dZ/dn_{c\ SAS} < 0$, следовательно, именно природа полярной группы, а не длина углеводородного радикала ПАВ оказывает доминирующее влияние на защитную эффективность противокоррозионных композиций. Если Z обусловлено, главным образом, адсорбцией обратных мицелл ПАВ, тогда становится понятно влияние величины дипольного момента: увеличение μ молекул способствует диполь-дипольному взаимодействию или образованию водородных связей, которые ответственны за формирование обратных мицелл. Ядра обратных мицелл представляют собой полярную среду, которая способна поглощать и удерживать воду и растворы элетролиов, что должно способствовать торможению коррозии стали масляными композициями ПАВ. Сольватная оболочка мицелл, структура которой обусловлена природой растворителя, проницаема для воды, что объясняет возможность электрохимической коррозии металла под гидрофобными защитными пленками.

Список использованной литературы

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химия. 1977. 148 с.

2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 142 с.

3. Плетнев М.А., Широбоков И.Б., Овечкина О.Е., Решетников С.М. Влияние солей тетраалкиламмония на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С.351-355.

4. Ю. И. Кузнецов. Современное состояние теории ингибирования коррозии. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 122 – 131.

5. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нарежка Е.В., Попов Л.Д. The Effect of environment pH on protective action of mixed corrosion inhibitors of a single reaction series. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 12. 163.

6. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. О возможности оценки свободной энергии адсорбции органического вещества на границах раздела воздух/раствор и металл/раствор. // Электрохимия . 1994. Т. 30. № 11. С. 1357 - 1366.

7. Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, Н.П. Соколова, Р.А. Булгакова. Совместная адсорбция анионов олеиновой и фенилантраниловой кислот на пассивном железе. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5. С. 511 - 516.

8. Вигдорович В.И. Таныгина Е.Д. Петрова О.С. Свойства композиций на базе индивидуальных алканов и синтетических жирных кислот. Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 3 (29). С. 12-19.

9. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Чарыков Н.А. The dependence of free adsorption energy on surfactant physicochemical properties. // Защита металлов. Т. 34. № 3. С. 303-309.

10. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Петрова О.С., Локтионов Н.В. Защитная эффективность композиций на базе индивидуальных аминов и углеводородов серии C_{6-15} масла И-20А при коррозии углеродистой стали. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. Вып. 5. С. 92 - 95.

УДК 620.197.3

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА НА МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

ADSORPTION AND PROTECTIVE CHARACTERISTICS OF SOME THIAZOLE AND TIADIAZOLE DERIVATIVES ON LOW-CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIA

Шеин А.Б., Пантелеева В.В., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е.
A.B. Shein, V.V. Panteleeva, M.D. Plotnikova, A.E. Rubtsov

Пермский государственный национальный исследовательский университет
Perm State University

Аннотация: Представлены результаты изучения ряда производных тиазола и тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в растворах HCl и H_2SO_4. Методом импедансной спектроскопии определены степени заполнения поверхности металла в зависимости от концентрации ингибиторов, показано, что адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра.
Ключевые слова: тиазол, тиадиазол, ингибитор, защитное действие, импеданс.

This paper presents the results of a study of a series of thiazole and thiadiazole derivatives as inhibitors of corrosion of mild steel in HCl and H_2SO_4 . By the method of impedance spectroscopy, the surface coverage of the metal is determined depending on the concentration of inhibitors; it is shown that adsorption obeys the Langmuir isotherm.
Keywords: thiazole, thiadiazole, inhibitor, protective effect, impedance.

Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных методов защиты металлов от коррозионных разрушений. Несмотря на то, что в настоящее время известно большое количество ингибиторов коррозии для различных сред, поиск и разработка новых эффективных ингибирующих композиций остается актуальным.

В данной работе приведены результаты исследования ряда производных тиазола и тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии стали в растворах серной и соляной кислот. Следует отметить, что ранее некоторые производные тиазола и тиадиазола уже являлись предметом исследований [1-6], в том числе и в наших работах [7,8].

Материалом для исследования служили образцы, изготовленные из малоуглеродистой стали Ст3. Электрохимические измерения проводили при температуре ~ 20°С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах HCl и H_2SO_4, приготовленнs[на основе дистиллированной воды и кислот марки «х.ч.». В качестве ингибиторов коррозии исследовали 2-аминотиазол (соединение 1), 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиол (соединение 2) 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол (соединение 3), (E)-N,N-диметил-4-{[(5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин (соединение 4), (E)-5-{[4-диметиламино)бензилиден] амино}-1,3,4-тиадиазол-2-тиол (соединение 5), (E)-N,N-диметил-4-{[(5-(фуран-2-ил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин (соединение 6) в диапазоне концентраций $c_{инг}$ (0,01 – 0,2) г/л. Электрохимические измерения проводили в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (Solartron Analytical). Перед измерением спектров импеданса рабочий электрод предварительно выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления его стационарного значения (~1 ч). Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f – от 20 кГц до 0,01 Гц, амплитуда переменного сигнала (5 – 10) мВ. В качестве критерия оценки эквивалентных электрических схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр χ^2 (вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании

весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса). Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Спектры импеданса стали Ст3 в растворе 10% HCl при потенциале коррозии $E_{кор}$ представляют собой сочетание одной емкостной полуокружности в высокочастотной области и одной индуктивной дуги в низкочастотной области (рис.1). На рис.1: Z' – действительная составляющая импеданса, Z'' – мнимая составляющая импеданса. Индуктивный импеданс на низких частотах обусловлен анодной парциальной реакцией (при небольшой катодной поляризации индуктивная дуга на спектрах не регистрируется) и связан с релаксацией заполнения поверхности электрода адсорбированными интермедиатами анодного процесса ($Fe_{ads}(I)$). В растворах, содержащих различные концентрации соединений 1-3 индуктивная петля исчезает, а емкостная дуга представляет собой полуокружность со смещенным центром. Поляризационное сопротивление R_p системы с ростом концентрации соединений возрастает. Устранение индуктивного импеданса в присутствии соединений обусловлено изменением кинетических параметров анодной реакции, увеличение R_p системы – снижением скорости протекания электродных процессов.

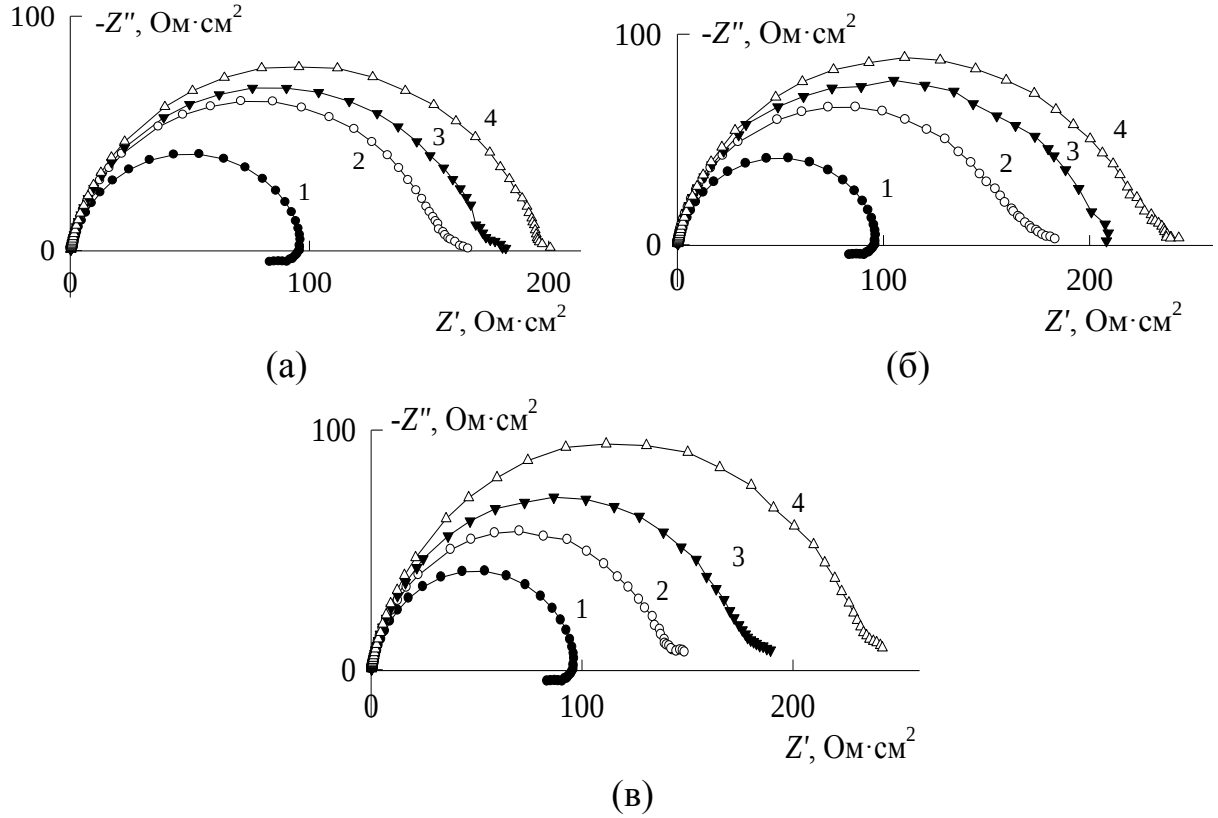


Рисунок 1 – Спектры импеданса Ст3-электрода в растворе 10% HCl при потенциале коррозии, концентрация соединений 1(а), 2(б), 3(в) , г/л: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2

Защитное действие соединений, рассчитанное на основе поляризационного сопротивления системы, повышается с ростом концентрации соединений и достигает максимальных значений при $c_{инг}$ = 0,2 г/л (табл.1). Расчет защитного действия проведен по формуле: $Z = \frac{R_p^{'} - R_p}{R_p^{'}}$, где R_p' и R_p – поляризационное сопротивление системы в растворе, содержащем и не содержащем соединения 1-3, соответственно. Наибольшим защитным эффектом обладают соединения 2 и 3. Величина Z у последних составляет ~ (63-64) % (при $c_{инг}$ = 0,2 г/л).

На основе значений двойнослойной емкости определена степень заполнения θ поверхности Ст3-электрода соединениями 1-3:

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1},$$

где C_0, C и C_1 – соответственно емкость двойного электрического слоя в растворе 10% HCl, в растворе с данной концентрацией исследуемого соединения и при $\theta = 1$.

Из табл.1 следует, что с увеличением концентрации соединений в растворе степень заполнения поверхности Ст3-электрода повышается: зависимость линейна, коэффициент пропорциональности близок к единице (~ 0,8). Последнее указывает на то, что для исследуемых соединений выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра.

Таблица 1 – Основные показатели коррозии Ст3 и действия соединений 1-3 в растворе 10% HCl

Ингибитор	$C_{инг}$, г/л	$-E_{кор}$, В	Z, %	Ɵ
Нет	–	0,252	–	–
Соединение 1	0,05	0,251	47,5	0,33
	0,1	0,249	52,3	0,62
	0,2	0,246	57,2	0,83
Соединение 2	0,05	0,249	50,0	0,41
	0,1	0,246	60,5	0,69
	0,2	0,244	63,1	0,86
Соединение 3	0,05	0,248	42,0	0,36
	0,1	0,246	52,8	0,61
	0,2	0,240	64,2	0,87

Результаты исследования защитного действия соединений 4-6 в растворах серной кислоты приведены в табл.2.

Таблица 2 – Основные показатели коррозии Ст3 в растворах 5% (числитель) и 15% (знаменатель) H_2SO_4 в присутствии соединений 4-6

Среда	$c_{инг}$, г/л	$-E_{кор}$, В	Z, %	Ɵ
5% H_2SO_4/ 15% H_2SO_4	–/–	0,219/0,223	–/–	–/–
Соединение 1	0,01	0,216/0,222	31,8/39,1	0,41/0,51
	0,05	0,213/0,219	55,3/51,5	0,59/0,55
	0,1	0,208/0,215	74,2/68,6	0,66/0,61
	0,2	0,203/0,211	81,9/75,2	0,87/0,68
Соединение 2	0,01	0,202/0,199	78,5/75,1	0,44/0,33
	0,05	0,182/0,169	86,8/89,8	0,76/0,69
	0,1	0,177/0,163	89,7/93,3	0,86/0,88
	0,2	0,174/0,156	91,3/94,8	0,97/0,98
Соединение 3	0,01	0,217/0,220	37,3/31,6	0,56/0,21
	0,05	0,215/0,217	45,8/39,7	0,63/0,39
	0,1	0,212/0,215	52,9/48,7	0,71/0,52
	0,2	0,211/0,210	58,4/56,3	0,84/0,66

Спектры импеданса стали Ст3 в растворах 5% H_2SO_4 при потенциале коррозии $E_{кор}$ представляют собой сочетание одной емкостной полуокружности в высокочастотной области и одной индуктивной дуги в низкочастотной области (рис.2). Защитное действие соединений 4-6, рассчитанное на основе поляризационного сопротивления системы, повышается с ростом концентрации соединений и достигает максимальных значений при $c_{инг}$ = 0,2 г/л. Наибольшей ингибирующей способностью обладает соединение 5, наименьшей – соединение 6. Таким образом, при замещении тиольной группы (соединение 4) на фуран (соединение 6) и бензольное кольцо (соединение 5) защитное действие падает.

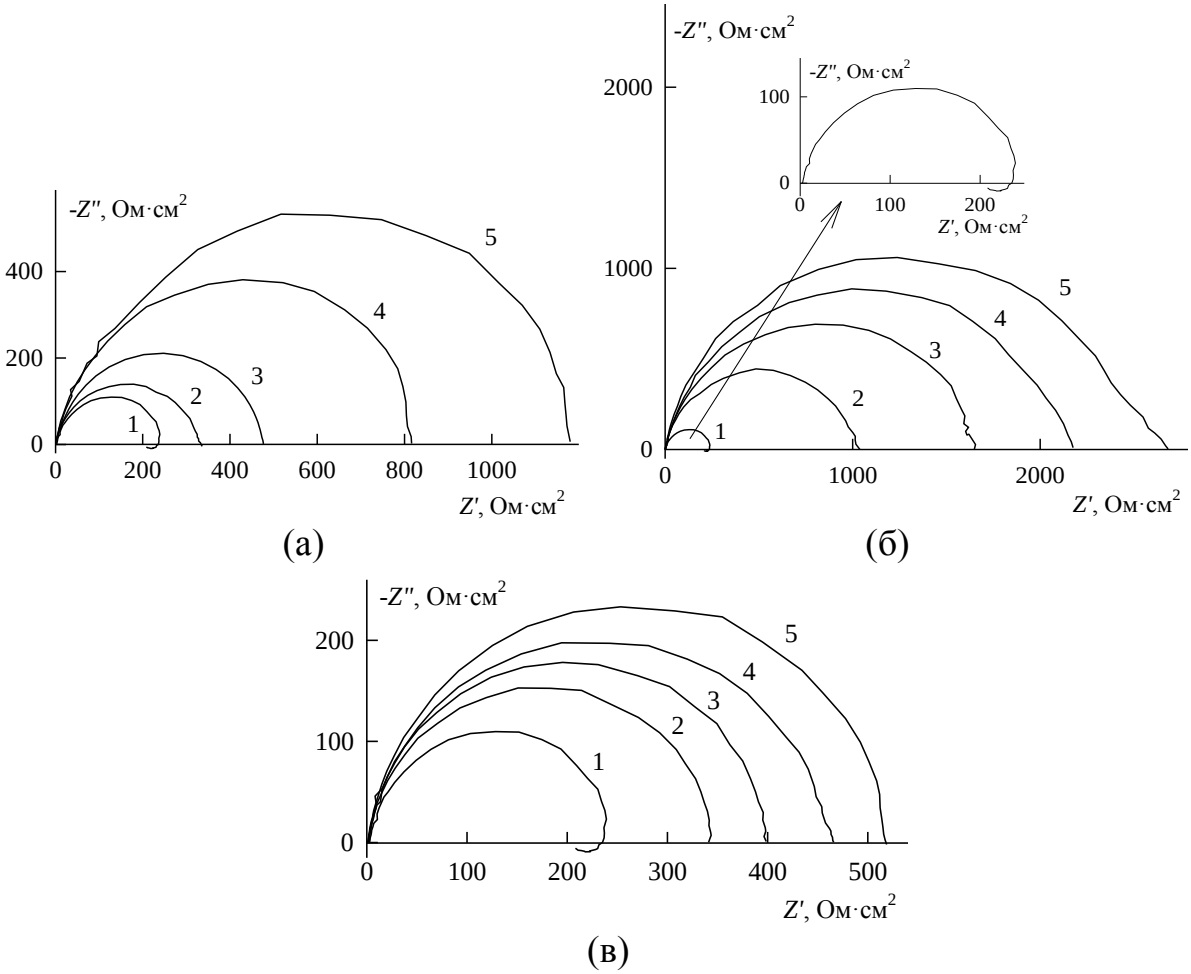


Рисунок 2 – Спектры импеданса Ст3-электрода в растворах 5% H_2SO_4 при $E_{кор}$ и концентрации соединений 4 (а), 5 (б), 6(в), г/л: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2

Из табл.2 следует, что с увеличением концентрации соединений в растворе степень заполнения поверхности Ст3-электрода повышается: зависимость линейна, коэффициент пропорциональности близок к единице (0,9-1,0). Последнее указывает на то, что для соединений выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра.

Выводы

1. Методом спектроскопии электрохимического импеданса исследована эффективность ряда производных тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в водных растворах HCl и H_2SO_4. Рассчитано защитное действие, степень заполнения поверхности электрода исследованными соединениями.

2. Установлено, что исследованные соединения в растворах 10% HCl, 5% и 15% H_2SO_4 проявляют ингибиторный эффект по отношению к коррозии стали Ст3; защитный эффект соединений повышается с ростом их концентрации в растворе.
3. Найдено, что степень заполнения поверхности Ст3-электрода соединениями с увеличением концентрации повышается и составляет (0,84-0,97) и (0,66-0,98) при $c_{инг}$ = 0,2 г/л для растворов 5% и 15% H_2SO_4 соответственно; при этом выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра выполняется и в растворе 10% HCl.
4. Полученные результаты указывают на перспективность дельнейшего исследования производных тиадиазола в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-43-590419).

Список использованной литературы

1. Solmaz R., Kardas G., Gulha M., Yazici B., Erbil M. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptotiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media // Electrochim. Acta. 2008. V.53. P.5941-5952.
2. Tang Y., Yang X., Yang W., Chen Y., Wan R. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole //Corrosion Science. 2010. V.52. P.242-249.
3. Singh A.K., Quraishi M.A. The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid // Corrosion Science. 2010. V.52. P.1373-1385.
4. Lebrini M., Bentiss F., Vezin H., Lagrenee M. The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4- thiadiazole: Structure – activity correlation // Corrosion Science. 2006. V.48. P.1279-1291.
5. Bentiss F., Lebrini V., Lagrenee M., Traisnel M., Elfarouk A., Vezin H. The influence of some new 2,5dusubstituted 1,3,4 – thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 MYCl solution: AC impedance study and theoretical approach // Electrochim. Acta. 2007. V.52. P.6865-6872.
6. Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Hildebrand H.F., Lagrenee M. 2,5-Bis (4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-Bis (4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media // Corrosion Science. 2004. V.46. P.2781-2792.
7. Шеин А.Б., Пантелеева В.В. Исследование производных тиазола и тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в соляной кислоте // Научно-технический вестник Поволжья. 2018. №11. С. 79-83.
8. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Полковников И.С. Адсорбция ряда производных тиадиазола на малоуглеродистой стали из растворов серной кислоты // Коррозия: материалы, защита. 2019. №5. С.31-36.

УДК 620.197.3

КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ CO_2
CORROSION AGGRESSIVENESS OF AQUEOUS SOLUTION OF MONOETHYLENE GLYCOL IN THE PRESENCE OF CO_2

Федотова А.И., Вагапов Р.К., Стрельникова К.О.
A.I. Fedotova, R.K. Vagapov, K.O. Strelnikova

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»
(Moscow region, Russia)

Аннотация: Исследована скорость коррозии углеродистой стали в водных минерализованных растворах с различной концентрацией моноэтиленгликоля, содержащих углекислый газ. Показано, что скорость коррозии в изученных средах снижается пропорционально увеличению содержания МЭГ. Не смотря на защитные свойства МЭГ, его разбавленные растворы, по результатам испытаний, в зависимости от концентрации обладают средней и высокой коррозионной активностью, в связи с чем, для защиты оборудования, эксплуатируемого в таких средах, требуется применение ингибиторов коррозии.
Ключевые слова: углекислотная коррозия, углеродистая сталь, скорость коррозии, моноэтиленгликоль.

Abstract: The corrosion rate of carbon steel in aqueous mineralized solution with different concentrations of monoethyleneglycol containing carbon dioxide was studied. It is shown that the corrosion rate in the studied media decreases in proportion to the increase in the MEG content. Despite the protective properties of MEG, its diluted solutions, according to the test results, depending on the concentration, have medium and high corrosivity and therefore, the use of corrosion inhibitors is required to protect the equipment used in such environment.
Key words: carbon dioxide corrosion, carbon steel, corrosion rate, monoethylene glycol

С освоением новых морских месторождений на шельфе Арктики и Дальнего Востока остро встает вопрос транспорта влажного газа по подводным трубопроводам. Прежде всего, это связано с присутствием агрессивных компонентов (CO_2, H_2S и др.) в добываемом газе. Как показывают геолого-разведочные работы по морским объектам в продукции большинства открытых месторождений России содержится значительное количество CO_2 [1].

Углекислотная коррозия является хорошо известной проблемой при добыче газа. CO_2 растворяется в электролите с образованием углекислоты, которая ионизируется, давая низкое значение pH. В результате кислый раствор, разъедает трубы и оборудование из углеродистой стали, причем зачастую разрушения имеют локальный характер.

Помимо пластового флюида в систему сбора и транспорта углеводородов поступает водный раствор моноэтиленгликоля (МЭГ) с концентрацией более 80 %. В процессе движения раствора МЭГ по газопроводам он насыщается водой, конденсирующейся из газа. На входе в стацию подготовки газа минимальная концентрация МЭГ может достигать от 30 до 60 мас. % [2, 3]. МЭГ выполняет двойную функцию. Он может выступать как ингибитором гидратообразования, так и ингибитором коррозии. Тем не менее, защитные свойства МЭГ, как ингибитора коррозии, не достаточны для обеспечения надежной защиты, что подтверждено множеством экспериментальных результатов [2, 4, 5]. Исследования показали, что скорость коррозии углеродистой стали в углекислотных средах, полностью погруженных в жидкую фазу, уменьшается с увеличением содержания гликоля. Добавление

50 мас.% и 70 мас.% МЭГ в водную фазу (нижней части трубы) оказало незначительное влияние на скорость Top-of-the-Line коррозии и локализованную коррозию, в то время как присутствие 90 мас.% МЭГ значительно снизило скорость Top-of-the-Line коррозии, а возникновение местной коррозии не наблюдалось. [2].

С целью предотвращения различных видов коррозии, применяют ингибиторы коррозии. В случае совместного применения ингибитора коррозии с МЭГ необходимо учесть их взаимное влияние друг на друга. В рамках исследования аспектов углекислотной коррозии в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» начаты исследования коррозионной агрессивности 0, 30, 60 % растворов МЭГ в модельной пластовой воде (МВ) с минерализацией около 25 г/дм^3 и возможность использования ингибиторов углекислотной коррозии для защиты трубопроводов и оборудования, эксплуатируемых в водно-гликолевых средах.

Гравиметрические исследования проведены при атмосферном давлении с постоянной продувкой CO_2 с учетом рекомендаций ГОСТ Р 9.905-2007, ГОСТ 9.908-85 [6, 7]. Они имитировали коррозионные процессы, протекающие в застойных зонах трубопровода в условиях полного смачивания поверхности металла электролитом. Влияние динамического фактора на скорость коррозии было смоделировано на установке ИКК-1. Испытания проводили при атмосферном давлении и постоянной продувке CO_2. Лабораторные испытания проводили при температуре 60 ^{o}C. Время экспозиции составило 6 часов. Влияние избыточного давления на скорость коррозии образцов оценивали в автоклавной установке (статические условия), предварительно удалив кислород продувкой инертным газом. Парциальное давление CO_2 составило 0,9 МПа, диапазон температур находился в интервале 60 - 80 ^{o}C. Время экспозиции составило 120 часов. Все испытания проведены на стали 20. Для испытаний выбран ингибитор коррозии с концентрацией 100 и 200 мг/дм^3, предназначенный для защиты от углекислотной коррозии оборудования и трубопроводов в системах добычи газа и газового конденсата.

В модельной воде при атмосферном давлении с постоянной продувкой CO_2 при 60 ^{o}C скорость коррозии достигает до 2 мм/год (рисунок 1). В водно-гликолевых средах наблюдается снижение скорости коррозии, тем больше, чем больше концентрация МЭГ. В 60 % МЭГ скорость коррозии составила 0,5 мм/год. Полученная закономерность хорошо согласуются с результатами, полученными в работах [2, 4]. Авторы [2, 4] объясняют ингибирующий эффект МЭГ на углекислотную коррозию тем, что концентрация МЭГ оказывает влияние на растворимость и диффузионную способность CO_2 в растворе, а также снижением предела растворимости $FeCO_3$.

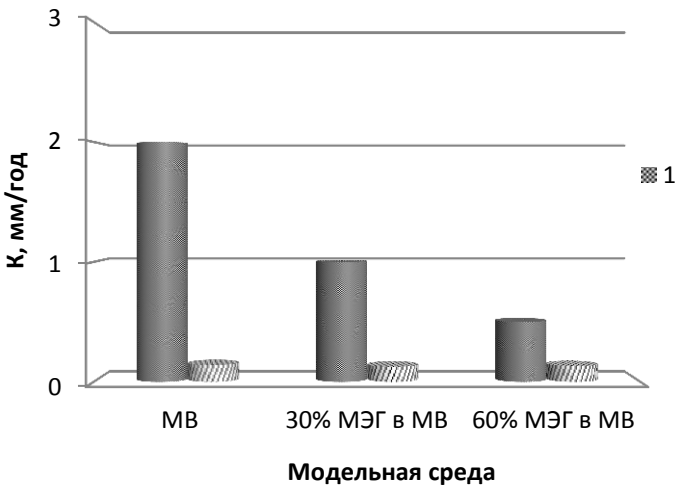


Рисунок 1 – Скорость коррозии образцов из стали 20 в модельной среде 1 – без ингибитора и 2 – с ингибитором коррозии (100 мг/дм^3) с постоянной продувкой CO_2

Скорости коррозии на стали 20, полученные в динамических условиях (постоянная подача CO_2), несколько выше, чем скорости, полученные только при продувке CO_2 (рисунок 2). Здесь наблюдаются те же зависимости, снижение скорости коррозии с увеличением концентрации МЭГ. При перемешивании скорость коррозии в гликолевых растворах находится в диапазоне 1,5 – 0,7 мм/год.

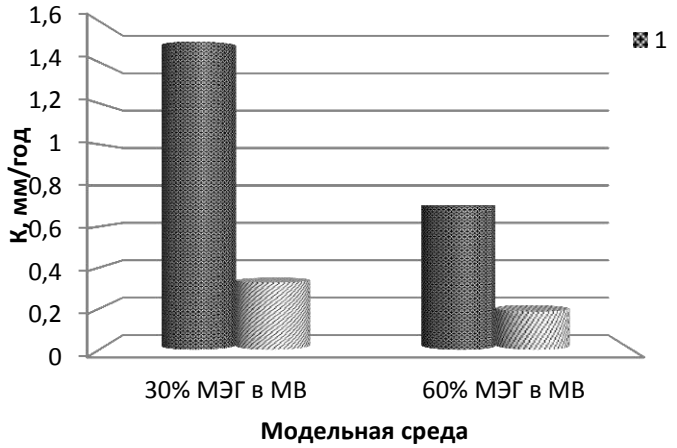


Рисунок 2 – Скорость коррозии образцов из стали 20 в динамических условиях с постоянной продувкой CO_2 в модельной среде 1 – без ингибитора и 2 – с ингибитором коррозии (100 мг/дм^3)

Согласно ГОСТ 9.502-82 [8] сталь 20 в 30 % растворе МЭГ при температуре 60 ^oC слабоустойчива, а коррозионная активность данных систем высокая. Коррозионная агрессивность 60 % раствора МЭГ относится к повышенной, а сталь 20 в этой системе обладает пониженной стойкостью. В соответствии с ГОСТ 55990-2014 [9] в средах транспортируемым по промысловым трубопроводам, скорость коррозии в которых выше 0,1 мм/год, необходимо применять ингибитор коррозии.

При введении ингибитора в исследуемые среды (постоянная продувка CO_2, (60 ^oC) скорость коррозии находится на уровне 0,1 мм/год. Причем она не зависит от содержания в растворе МЭГ. В динамических условиях скорость коррозии образцов в ингибированных средах несколько выше, чем в испытаниях проведенных только с продувкой CO_2 и составляет около 0,2 мм/год. Увеличение концентрации ингибитора вдвое не способствует снижению скорости коррозии.

В условиях повышенного давления CO_2, где $P(CO_2)$ составляет 0,9 МПа получены более низкие значения скоростей коррозии образцов в исследуемых модельных средах, чем в лабораторных испытаниях (рисунок 3). Возможно, это связано с тем, что со временем на поверхности металла происходит формирование и накопление продуктов коррозии, которые выполняют защитный барьер, тем самым снижая скорость коррозии. Следует также отметить тот факт, что в автоклавных условиях отсутствует интенсивное перемешивание коррозионной среды. Тогда как в реальных условиях, скорость движения пластового флюида по шлейфовым трубопроводам может достигать до 10-15 м/с. При таких скоростях потока возможно нарушение целостности пленки продуктов коррозии, что приведет к увеличению скорости коррозии и провоцированию локальной коррозии.

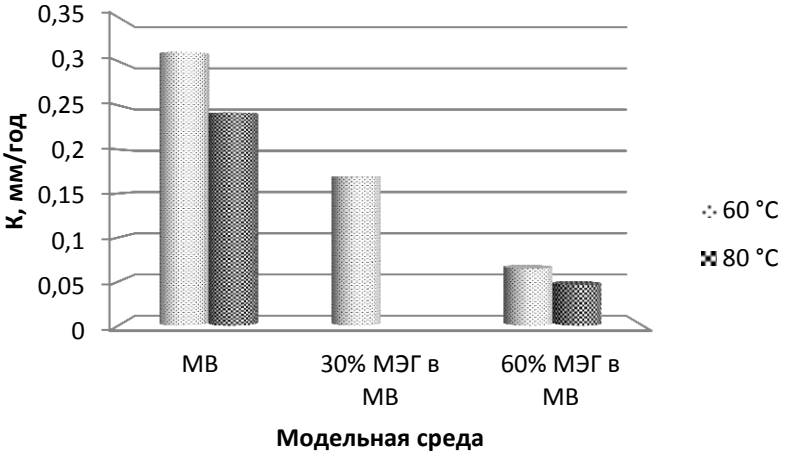


Рисунок 3 – Скорость коррозии образцов из стали 20 в модельной среде при различных температурах ($P(CO_2)$=0,9 МПа)

Из полученных в автоклавных испытаниях скоростей коррозии, следует, что с разведением МЭГ агрессивность среды возрастает (рисунок 3). Повышение температуры с 60 до 80 ^oC несколько снижает скорость коррозии образцов. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры снижается растворимость CO_2 в коррозионной среде и, как следствие снижение кислотности среды. Другой причиной может быть образование

нерастворимых продуктов коррозии на поверхности металла, которые обладают некоторыми защитными свойствами.

В ингибированных средах скорость коррозии как при 60, так и при 80 ^{o}C в исследуемых средах довольно низкая и ее величина не превышает 0,1 мм/год.

В соответствии с ГОСТ 9.502-82 [8] при повышенном давлении, где $P(CO_2)$=0,9 МПа, среда с концентрацией МЭГ 60 % обладает средней коррозионной агрессивностью, а сталь 20 устойчива в этих условиях. В более разбавленных растворах МЭГ коррозионная агрессивность характеризуется как повышенная, а сталь 20 обладает пониженной коррозионной стойкостью.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на то, что МЭГ является ингибитором коррозии, разбавленные растворы МЭГ обладают средней или повышенной коррозионной активностью.

2. Высокая коррозионная агрессивность исследуемых сред требует мер по защите от коррозии.

3. Введение ингибитора углекислотной коррозии в водные растворы МЭГ позволяет снизить скорость коррозии до нормируемого уровня (менее 0,1 мм/год).

Список использованной литературы

1. Стрельникова К.О, Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н., Федотова А.И. Исследование ингибиторов углекислотной коррозии // Транспорт газа и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2018. № 2. С. 16-22.
2. Shaoqiang Guo, Fernando Farelas, Marc Singer. A Glycol/Water Co-Condensation Model to Investigate the Influence of Monoethylene Glycol on Top-of-the-Line Corrosion // CORROSION 2017. v. 73, № 6. P. 742-755.
3. Маркин А.Н., Калашников В.И., Суховертов С.В., Задорожный П.А. Защита ингибитором коррозии мультифазных трубопроводов проекта «Сахалин-2» // Территория нефтегаз. 2011. № 12. С.12-15.
4. M. Javidi, M. Khodaparast. Inhibitive Performance of Monoethylene Glycol on CO2 Corrosion of API 5L X52 Steel // Journal of Materials Engineering and Performance. January 18, 2015. DOI: 10.1007/s11665-015-1415-3.
5. M.J.J. Simon Thomas, C. De Waard, L.M. Smith. Controlling factors in the rate of CO2 corrosion// UK Corrosion´87, Brigton 26-28 October 1987. P. 147.
6. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. М.: Стандартинформ, 2007.
7. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.
8. ГОСТ 9.502-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. М.: Издательство стандартов, 1983.
9. ГОСТ 55990-2014 Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования.

Refereces

1. Strelnikova K. O., Vagapov R. K., Zapevalov D. N., A. I. Fedotova. Investigation of the carbon dioxide corrosion inhibitors // Transport and storage of oil products and hydrocarbons. 2018. № 2. P. 16-22.
2. Shaoqiang Guo, Fernando Farelas, Marc Singer. A Glycol/Water Co-Condensation Model to Investigate the Influence of Monoethylene Glycol on Top-of-the-Line Corrosion // CORROSION 2017. v. 73, № 6. P. 742-755.
3. Markin A. N., Kalashnikov V. I., Sukhoverkhov S. V., Zadorozhny P. A. // TERRITORIYA NEFTEGAZ. 2011. № 12. P. 12-15.
4. M. Javidi, M. Khodaparast. Inhibitive Performance of Monoethylene Glycol on CO2 Corrosion of API 5L X52 Steel // Journal of Materials Engineering and Performance. January 18, 2015. DOI: 10.1007/s11665-015-1415-3.
5. M.J.J. Simon Thomas, C. De Waard, L.M. Smith. Controlling factors in the rate of CO2 corrosion// UK Corrosion´87, Brigton 26-28 October 1987. P. 147.

6. GOST R 9.905-2007 Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion test methods. General requirements.
7. GOST 9.908-85 Unified system of corrosion and ageing protection. Metals and alloys. Methods for determination of corrosion and corrosion resistance indices.
8. GOST 9.502-82 Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibitors of metals corrosion for aqueous systems. Methods of corrosion tests.
9. GOST R 55990-2014 Oil and gas-oil fields. Field pipelines. Design codes.

УДК 544.6
ББК 24.57

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКОЙ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ZINC ELECTRODEPOSITION FROM THE SULFURIC ELECTROLYTE WITH THE ASPARAGINE ACID ADDITIVE

Джумиева А.С.[1], Соловьева Н.Д.[2]
A. Dzhumieva[1], N. Solov'eva[2]

[1]Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (Россия, г. Саратов),
[2]Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (Россия, г. Энгельс)
[1]Yuri Gagarin Saratov State Technical University (Saratov, Russia)
[2]Engels Technological Institute (the branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University (Engels, Russia)

Аннотация. В работе исследовано влияние аспарагиновой кислоты на кинетику процесса электроосаждения цинка из кислого электролита цинкования состава $ZnSO_4$ 0,25 М, Na_2SO_4 0,5 М, Asp 0,015 М и на структуру формирующегося цинкового покрытия. Установлена наибольшая величина предельного тока процесса, рассчитана величина адсорбции электроактивных частиц, определен вид образующихся зародышей. Проанализирована морфология поверхности цинковых покрытий.
Ключевые слова: электроосаждение, цинковое покрытие, аспарагиновая кислота, потенциостатический режим, гальваностатический режим

Abstract. The influence of asparagine on the kinetics of zinc electrodeposition from the sulfuric electrolyte and the forming zinc coating's structure investigated. The maximum of limiting the current density of the process, the absorption value of electroactive particles is calculated, the type of forming nucleus is determined. The morphology of the zinc coating's surface is analyzed.
Key words: electrodeposition, zinc coating, asparagine acid, the potentiostatic mode, the galvanostatic mode

Процесс разрушения металлов и их защита от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Во многих областях промышленности технический прогресс тормозится из-за нерешенности, а подчас и нерешаемости целого ряда коррозионных задач. И особенно актуальными они становятся сегодня, когда использование металлов в самых разных отраслях производства достигло исторического пикового показателя [1].

Поэтому немаловажным остается вопрос поиска отвечающей всем требованиям технологии цинкования, которая должна обеспечить не только высокую степень защиты обрабатываемых металлов, но и соответствовать критерию малой экологической опасности.

С этой точки зрения наиболее перспективным вариантом защиты широкого ряда металлических изделий является гальваническое цинкование из малокомпонентных электролитов с добавками аминокислот.

В работе [2] авторы показали, что в растворах электролитов аминокислоты способны выполнять одновременно несколько функций, к числу которых относятся комплексообразование, буферирование и проявление свойств поверхностно-активных соединений. Именно за счет данной многофункциональности становится возможным

снижение числа компонентов в электролитах, что положительно сказывается на экологичности применяемых растворов цинкования.

Целью данной работы явилось изучение электроосаждения цинка из сернокислого электролита с добавкой аспарагиновой кислоты.

Электроосаждение Zn проводилось в гальваностатическом и потенциостатическом режимах из электролитов состава $ZnSO_4$ 0,25 М, Na_2SO_4 0,5 М, $HO_2CCH(NH_2)CH_2CO_2H$ (Asp) Х М, где Х от 0,075 до 0,113 М. Материалом подложки служили стальные пластины марок Ст3, Ст45 с рабочей площадью поверхности 4 см^2. Противоэлектрод - цинк марки Ц0. Потенциал рабочего электрода измерялся относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для нанесения цинкового покрытия и снятия потенциодинамических кривых (ПДК) использовался потенциостат марки Р8-S. Осаждение цинка в гальваностатическом режиме проводилось при i_k 4 мА/см^2, 5 мА/см^2, 6 мА/см^2. Потенциостатическое нанесение цинка на стальную основу осуществлялось при потенциале -1,2 В. Морфологический анализ покрытия проводился с помощью электронного микроскопа «АЛЬТАМИМЕД» при увеличении 100, 1000.

Результаты потенциодинамического исследования электроосаждения Zn из сернокислых электролитов с добавкой аспарагиновой кислоты показали, что на i, E – кривых появляется площадка предельного тока (рис. 1), величина которого зависит от концентрации добавки (таблица 1).

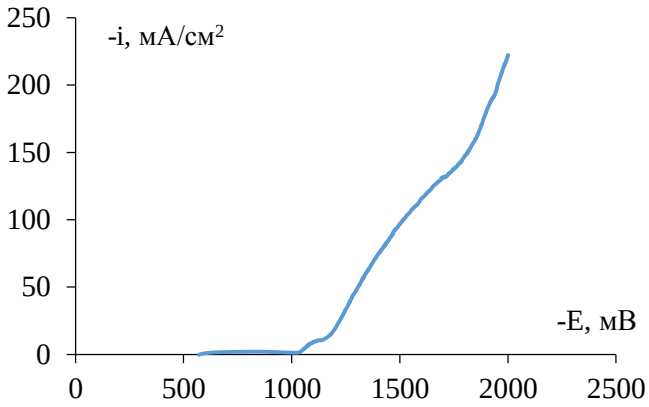


Рисунок 1 – Потенциодинамическая кривая, снятая в растворе $ZnSO_4$ 0,25 М, Na_2SO_4 0,5 М, Asp 0,015 М на стальном электроде марки Ст 45 при ν_p = 1 мВ/с.

Таблица 1 – Влияние концентрации аспарагиновой кислоты на значение предельной плотности тока ($i_{пр}$) электроосаждения цинка из сернокислого электролита

C_{Asp}, М	0,0075	0,015	0,023	0,034	0,053	0,075	0,09	0,113
$i_{пр}$, мА/см^2	-16	-6,5	-4	-3,5	-6,1	-5,5	-6	-5

Установлено, что большее значение $i_{пр}$ наблюдается в электролите цинкования с добавкой аспарагиновой кислоты 0,015 М. Площадка предельной плотности тока лежит в диапазоне потенциалов -1,1÷ -1,2 В. Потенциостатическое исследование процесса электроосаждения Zn из исследуемого электролита при Е = -1,2 В (рис. 2) позволило определить величину адсорбции (Γ_E) электроактивных частиц (участок I i, t кривой) по уравнению: $\Gamma_E = \frac{i_{(t=0)}}{zF(\Delta \ln i / \Delta t)}$, где $i_{(t=0)}$ - ток в момент времени t = 0, $\Delta \ln i/\Delta t$ – наклон кривой ln i, t. $\Gamma_E = 2{,}65 \cdot 10^{-6}$ моль/см^2. Анализ участка II i, t кривой в координатах ln(i/t), t^2 и ln(i/t^2), t^3 показал, что осадок равновероятно формируется с образованием дву- и трехмерных зародышей.

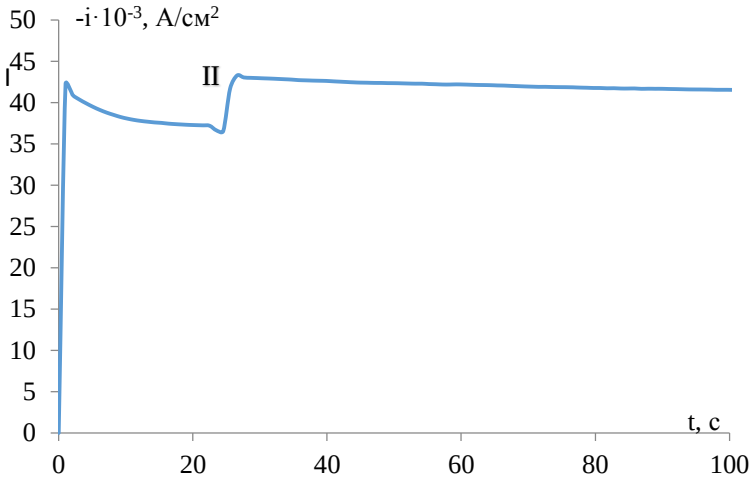
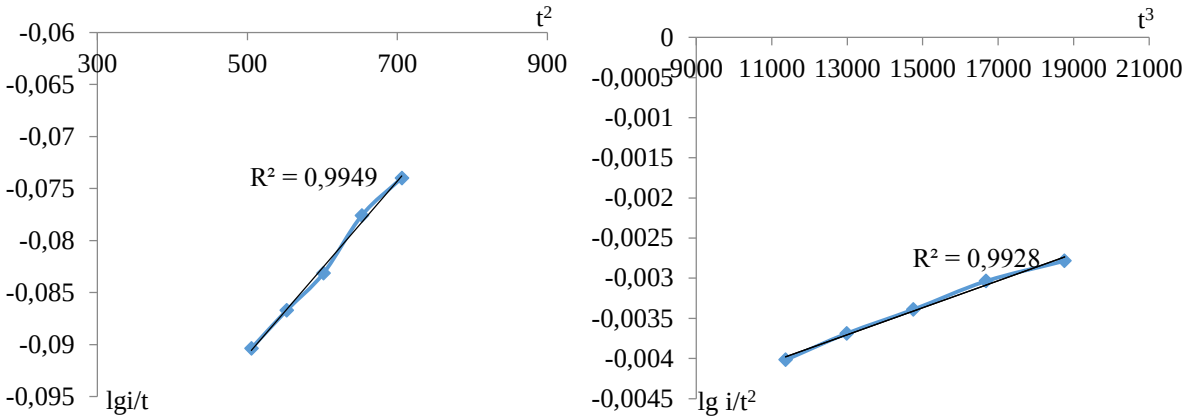


Рисунок 2 – Потенциостатическая кривая электроосаждения Zn из раствора $ZnSO_4$ 0,25 М, Na_2SO_4 0,5 М, Asp 0,015 М на стальном электроде марки Ст 3 при потенциале – 1,2 В.



а б

Рисунок 3 – Зависимости lg i/ t – t^2 (а), lg i/ t^2– t^3 (б) для определения механизма зародышеобразования

Гальваностатическое осаждение Zn из электролита изучаемого состава (рис. 4) позволило определить перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$) и перенапряжение процесса (η) (табл. 2).

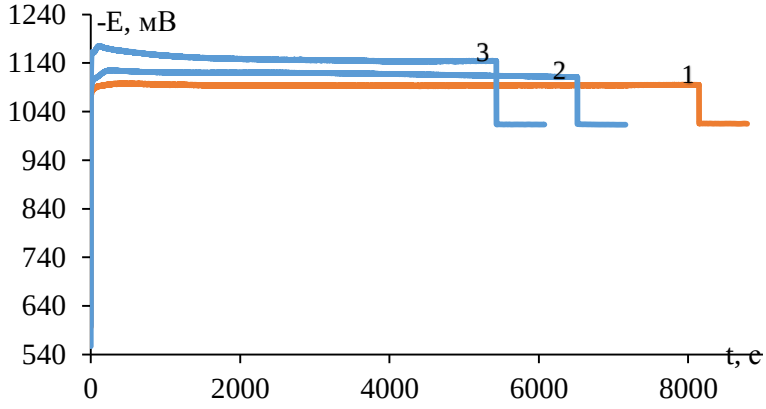


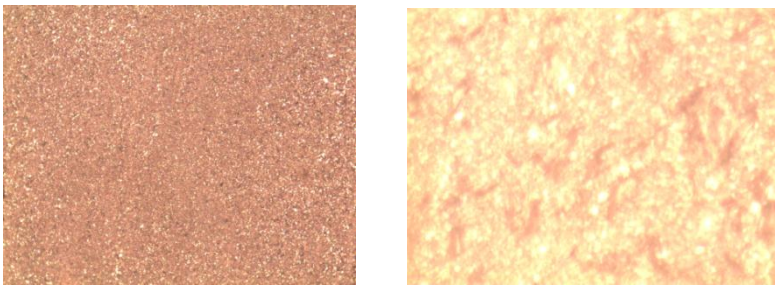
Рисунок 4 – E – t зависимости процесса электроосаждения Zn из электролита состава $ZnSO_4$ 0,25 М + Na_2SO_4 0,5 М + Asp 0,015 М при i_k: 1 - 4 мА/см^2, 2 – 5 мА/см^2, 3 - 6 мА/см^2

Таблица 2 – Величины выхода по току (Вт), перенапряжения процесса (η) и кристаллизации ($\eta_{кр}$) процесса электроосаждения Zn из электролита состава $ZnSO_4$ 0,25 М + Na_2SO_4 0,5 М + Asp 0,015 М (2 г/л) в гальваностатическом режиме

i_k, мА/см^2	Вт, %	$\eta_{кр}$, В	η, В	ΔЕ, В
4	100	-	0,085	0,25
5	98	0,013	0,098	0,44
6	97	0,027	0,13	0,41

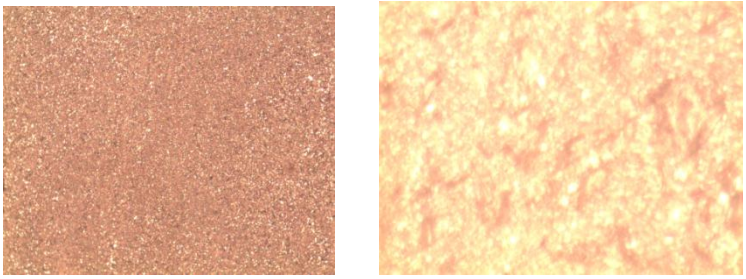
Повышение катодной плотности тока приводит к увеличению величин перенапряжения процесса и кристаллизации изучаемого процесса. Но для выхода по току наблюдается обратная зависимость: с увеличением катодной плотности тока процесса электроосаждения, выход по току имеет тенденцию к снижению, что можно связать с интенсификацией выделения водорода при увеличении катодной поляризации.

Изучение морфологии поверхности Zn покрытий (рис. 5, 6) показало, что формируются равномерные, мелкокристаллические осадки без видимых дефектов.



а б

Рисунок 5 – Микрофотографии Zn покрытия, полученного из раствора состава $ZnSO_4$ 0,25 М + Na_2SO_4 0,5 М + Asp 0,015 М при $i_к$ = 5 мА/см^2 при увеличении: а – в 100 раз, б – в 1000 раз



а б

Рисунок 6 – Микрофотографии Zn покрытия, полученного из раствора состава $ZnSO_4$ 0,25 М + Na_2SO_4 0,5 М + Asp 0,015 М при $i_к$ = 6 мА/см^2 при увеличении: а – в 100 раз, б – в 1000 раз

Результаты проведенного исследования позволили определить, что присутствие аспарагина в составе сернокислого электролита цинкования положительно влияет на процесс электроосаждения Zn, путем повышения катодной поляризации и ведет к получению равномерных, мелкозернистых осадков.

Список использованной литературы

1. Асталюхина А.С. Характеристика современных методов нанесения защитных цинковых покрытий / А.С. Асталюхина, Е.С. Пикалов // Успехи современного естествознания. – 2015 г. - №11-1 - с.11-14;
2. 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, 2016. – 276 с.

УДК 620.197.3
ББК 34.66

АДСОРБЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ
ADSORPTION OF SUBSTITUTED 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES ON COPPER IN NEUTRAL SOLUTIONS

Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.
M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences (IPCE RAS) (Moscow, Russia)

Аннотация: изучена адсорбция и пассивирующие свойства замещенных триазолов на меди в водных средах.
Ключевые слова: триазолы, пассивность, адсорбция, медь

Abstract: adsorption and passivating properties of substituted triazoles on copper in aqueous environments were studied.
Keywords: triazoles, passivity, adsorption, copper

Хотя медь является «полублагородным» металлом, но уже во влажной атмосфере она и ее сплавы могут относительно быстро тускнеть, а затем подвергаться различным типам коррозии. В связи с этим в средах, близких к нейтральным, использование органических ингибиторов коррозии является надёжным способом защиты от коррозии. К эффективным ингибиторам для меди относится 1,2,3-бензотриазол (БТА) [1], который используется для создания тонких пассивирующих пленок при предотвращении атмосферной коррозии [2 – 5].

В настоящее время проводятся исследования с целью поиска ещё более эффективного ингибитора коррозии меди и ее сплавов класса замещенных БТА, главным образом 5-алкил- и 5-хлор-БТА [5 – 10]. Несмотря на то, что защитная способность некоторых из этих соединений по отношению к меди оказывается выше, чем БТА, но их повышенная гидрофобность часто создаёт технологические и экологические затруднения в применении ингибиторов коррозии в водных средах. Для устранения этого недостатка и расширения ассортимента эффективных ингибиторов класса триазолов внимание исследователей привлекли 1Н-1,2,4-триазол, 3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ) и 5-меркапто-1,2,4-триазол, которые в отличие от БТА менее гидрофобны[11-13].

Однако закономерности влияния химической структуры триазолов на эффективность защиты ими меди остаётся не вполне ясной. Так, для 5-замещенных БТА (5-R-БТА) их пассивирующая способность по отношению к меди в буферном растворе pH 7.40 линейно возрастает с увеличением их гидрофобности в ряду R: H< CH_3< Cl < C_5H_{11} [9]. Заметим, что 5-C_5H_{11}-БТА, характеризуется log *P* = 3.19, что не только указывает на его низкую растворимость, но и согласно [14] свидетельствует о возрастании его экологической опасности. Между тем, 5-C_5H_{11}S-3-АТ, превосходящий 5-C_5H_{11}-БТА в адсорбционной способности на медном электроде в боратном буфере pH 7,4 при потенциале E= 0,0 В, заметно менее гидрофобен (log *P* = 2,17) [15].

В связи с этим в нашей работе исследована адсорбция на меди некоторых 5-замещённых 3-АТ, содержащих R, характеризуемые разной гидрофобностью и индукционными константами, а также их пассивирующие свойства по отношению к этому металлу.

Все исследованные нами заместители в 5-R-3-АТ можно разделить по индукционной константе σ_I на две группы: доноры и акцепторы. Само незамещенное соединение характеризуется $\sigma_I = 0$. Величина свободной энергии адсорбции для 3-АТ, пересчитанная на

полную изотерму Тёмкина ($-\Delta G^0_{a,max}$) = 67,7 кДж/моль. Поляризационные кривые меди в боратных растворах, содержащих 10 ммоль/л хлорида и добавки 3-АТ, представлены на Рис.1. На них наблюдаются два пика анодной плотности тока. Один из них (при Е = 0,15 В) соответствует окислению меди до Cu^+, а другой пик (при более положительном потенциале) обычно приписывают дальнейшему окислению меди до Cu^{2+}. Уже небольшие добавки 3-АТ уменьшают ($C_{ин}$= 0,020 мМ) и даже полностью подавляют (≥ 0,025 мМ) первый пик. Однако для подавления второго пика требуется более, чем на порядок высокая $C_{ин}$ ≥ 0,35 мМ. При таких $C_{ин}$ становится заметным и небольшое торможение этим ингибитором катодной реакции.

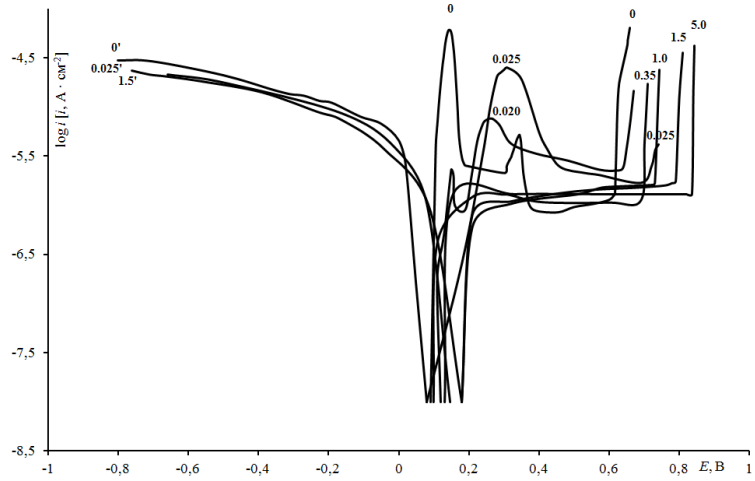


Рисунок 1 – Поляризационные кривые меди в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л хлорида натрия и 3-АТ (цифры у кривых – $C_{ин}$ в ммоль/л)

Вид поляризационных кривых с электронодонорными R=C_6H_5NH и C_4H_7 изменяется уже при очень низких $C_{ин}$, несмотря на относительно небольшие σ_I = -0,02 и -0,05, соответственно. Оба эти соединения отличаются от 3-АТ прежде всего возрастанием величины log *P*, что указывает на повышение гидрофобности молекул, особенно для 5-C_6H_5NH-3АТ (Табл. 1).

Введение электроноакцепторных R в 3-АТ делает 5-R-3-АТ лучшим пассиватором меди. Так, 5-C_6H_5-3АТ наиболее гидрофобный из исследованных ингибиторов с относительно малой величиной σ_I = 0,06 подавляет первый пик при $C_{ин}$ = 0,004 мМ, а второй - при 0,0081 мМ (Рис. 2) и (Табл. 1). Наличие сильного электроноакцепторного R к тому же повышающего гидрофобность молекулы, например в 5-CF_3-3АТ (log *P* = 1,2 σ_I = 0,43) позволяет ингибитору подавить пик анодного растворение меди при $C_{ин}$ = 0,0035 мМ, а - второй при 0,0051мМ. Возможно, что гидрофильные молекулы ингибитора, например 5-$C_3H_7SO_2$-3-АТ (log *P* = -0,54), сохраняют высокие пассивирующие свойства по отношению к меди благодаря сильным электроноакцепторным свойствам их R (σ_I = 0,59).

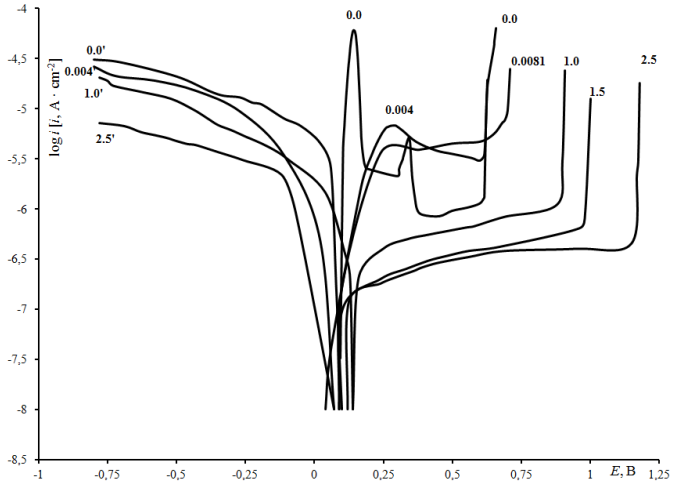


Рисунок 2 – Поляризационные кривые меди в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л хлорида натрия и 5-C_6H_5-3AT (цифры у кривых – $C_{ин}$ в ммоль/л)

Для того, чтобы лучше понять роль химической структуры изученных соединений в их способности пассивировать медь необходимо оценить их адсорбцию на ее поверхности.

Изотермы адсорбции получали на окисленной меди при E = 0,0 В (Рис. 3а, б) в боратном буфере pH 7,40.

Триазолы с электронодонорными R ($\sigma_I < 0$) адсорбируются в области более высоких концентраций (Рис. 3б). Так, 5-C_6H_5NH и 5-C_4H_7-3-AT адсорбируются при $C_{ин}$ на 3-4 порядка выше, чем 5-CF_3-3-AT. Среди них наибольшей свободной энергией адсорбции обладает гидрофильный 5-C_4H_7N-3AT, в котором R обладает наиболее сильными электронодонорными свойствами (σ_I = - 0,15) (Табл. 1).

Адсорбция триазолов с электроноакцепторными R = CF_3, CH_3S, $C_3H_7SO_2$, C_6H_5 (Рис. 3а), которые обладают наибольшими величинами σ_I происходит в области очень низких концентраций (lg C ≈ -15 ÷ -13 моль/л) и описывается высокими величинами свободной энергии адсорбции ($-\Delta G^0_{a,max}$) 101, 99, 96 и 93 кДж/моль, соответственно.

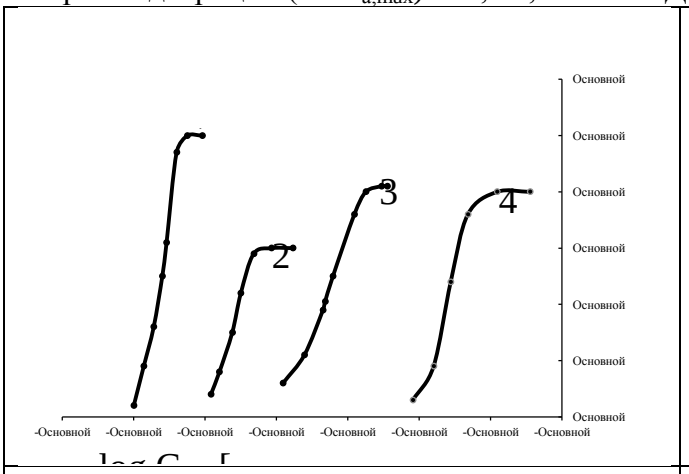


Рис. 3а

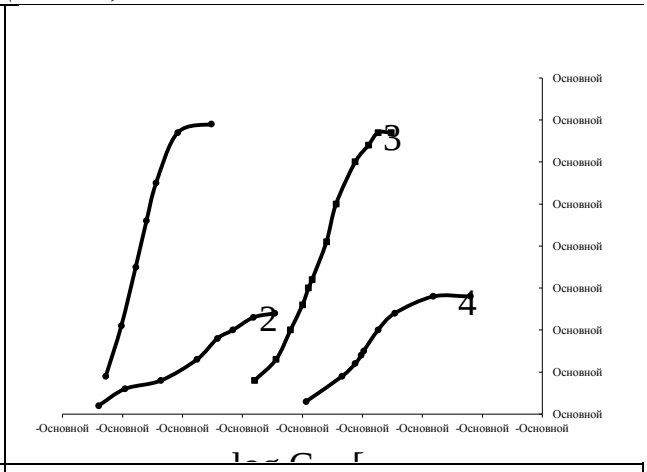


Рис. 3б

Рисунок 3 – Зависимости изменения эллипсометрического угла Δ от log $C_{ин}$ для исследованных триазолов с электронодонорными заместителями: 1)5-C_4H_7N-3-AT; 2) 5-C_4H_7-3-AT; 3) 5-C_6H_5-NH-3-AT; 4) 3-AT (Рис. 3а) и электроноакцепторными заместителями: 1) 5-CF_3 -3-AT; 2) 5-CH_3-S-3-AT; 3) 5-C_3H_7-SO_2-3-AT; 4) 5-C_6H_5-3-AT (Рис. 3б) на окисленной поверхности меди при E = 0.0 В в боратном буфере pH 7,40.

Толщины адсорбированных монослоев исследованных соединений приведены в Табл. 1. Для самого 3-AT, как показано ранее [12], d =0,36 ± 0,1нм при длине молекулы l = 0,60 нм, что позволило предположить наклонное расположение адсорбированной молекулы. Из исследованных здесь замещенных 3-AT наиболее вероятна вертикальная ориентация на поверхности меди молекул 5-CF_3-3-AT: l = 0,59 нм, d = 0,61 нм и 5-CH_3-3-AT: l = 0,57 нм, d = 0,50 нм (Табл. 1). Большинство же 5 R-3-AT адсорбируются на окисленной меди наклонно к поверхности, что особенно заметно для 5-CH_3S-3-AT: l = 0,81 нм, d = 0,21 нм.

Таблица 1 – Величины индукционных констант (σ_I) заместителей (5-R) в молекулах 3-амино-1,2,4-триазолов (5-R-3-AT), минимальная концентрация этих соединений, пассивирующая медь в растворе боратного буфера pH 7,4 и добавкой 10 ммоль/л NaCl и величины свободной энергии адсорбции этих соединений ($-\Delta G^0_{a,max}$). Величины ($-\Delta G^0_{a,max}$) были рассчитаны из полной изотерме Тёмкина, полученных методом эллипсометрии в чистом боратном буфере pH 7,4. Толщины монослоя ингибиторов рассчитаны из эллипсометрических данных, а длины молекул по программе Hyper8.0.

Значения толщин соединений со * взяты из наших ранних работ: * - [12], ** - [16], *** - [15]

№ п/п	Ингибитор	σ_I для R	lg P	$C_{мин}$, мкМ/л	$(-\Delta G^0_{a,max})$ кДж/моль	Длина молекулы, нм	Толщина пленки, нм
1	3-AT	0,00	-0.87	25,0	67,7	0.60	0.36*
	5-R-3-AT с электронодонорными R						
2	5-C_6H_5-NH-3-AT	-0,02	0.58	20,0	82,0	0.98	0.36
3	5-C_4H_7-3-AT	-0,05	-0.06	13,0	85,0	0.70	0.27
4	5-CH_3-3-AT	-0,08	0.04	7,6	82,0**	0.57	0.50
5	5-C_5H_{11}-3-AT**	-0,08	1.13	4,0	85,0	1.24	0.46
6	5-C_4H_7N-3-AT	-0,15	-1.00	4,5	93,0	0.78	0.27
	5-R-3-AT с электроноакцепторными R						
7	5-C_6H_5-3-AT***	0,06	1.20	8,1	93,0	0.91	0.46
8	5-CH_3S-3AT	0,15	0.04	6,7	99,0	0.81	0.21
9	5-CF_3-3-AT	0,43	0.82	3,5	101,0	0.59	0.61
10	5-$C_3H_7SO_2$-3-AT	0,59	-0.54	2,7	96,0	0.89	0.60

Список использованной литературы

1. I. Dugdale, J.B. Cotton An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole // Corros. Sci. 1963. V. 2. № 1. P. 69-75

2. Y.I. Kuznetsov, L.P. Kazansky. Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors // Russ. Chem. Reviews. 2008. V. 77. P. 219-232

3. S.M. Milić, M.M. Antonijević. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions // Corros. Sci. 2009.V. 51. P. 28-34

4. M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review // Corros. Sci. 2010.V. 52. P. 2737–2749

5. Yu. I. Kuznetsov. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-benzotriazole, its derivatives. Copper, zinc and their alloys // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 7, № 3. P. 271-307

6. D. Gopi, K.M. Govindaraju, V. Collins Arun Prakash, D.M. Angeline Sakila, L. Kavitha. A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 2259-2265

7. L.P. Kazansky, I.A. Selyanonov, Yu.I. Kuznetsov. Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 259. P. 385–392

8. G. Trabanelli, A. Frignani, C. Monticelli, F. Zucchi. Alkyl-benzotriazole derivatives as inhibitors of iron and copper corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2015. 4. № 1. P. 96–107.

9. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov, S.F. Timashev. Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions // Russian J. of Phys. Chem. A, 2017, Vol. 91, № 8. P. 1414–1421

10. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I. A. Arkhipushkin, L.P. Kazanskii. Inhibiting the Corrosion of MNZh 5-1 Alloy in Neutral Solutions of 5-Chloro-1,2,3-Benzotrialzole // Russian J. of Phys. Chem. A, 2017, Vol. 91, No. 11. P. 2226-2233.

11. M. Finšgar. EQCM and XPS analysis of 1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution // Corros. Sci. 2013. V. 77. P.350-359

12. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, Kh.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva, A.Yu. Potapov. Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2014, V. 3, № 2. P. 137–148

13. G. Rajkumar, M.G. Sethuraman Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode // Thin Solid Films. 2014. Vol. 562. P. 32–36
14. W.W. Frenier. Review of Green Chemistry Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems // Proceedings of 9th Europ. Symp. on Corros. Inhibitors. 2000. University of Ferrara (Italy). V.1. P. 1-38
15. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, Kh.S. Shikhaliev, A.Yu. Potapov. Adsorption and Passivation of Copper by S-containing Heterocyclic Compounds in Neutral Aqueous solutions // Korroziya: materialy, zaschita (Corrosion: materials, protection) 2016. V.5. № 1. P. 29-38 (*in Russian*)
16. A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh. S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky Adsorption of 5-alkyl-3-amino-1,2,4-triazoles from aqueous solutions and protection of copper from atmospheric corrosion // Corros. Sci., 2018 . Vol.144. P. 230-236

УДК 66.087.7
ББК 24.57

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ОСАЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ
THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR DEPOSITING BLACK NICKEL-CONTAINING COATINGS

Щербина Е. А.[1], Абрашов А.А.[1], Григорян Н.С.[1], Ваграмян Т.А.[1]
E.A. Shcherbina[1], A.A. Abrashov[1], N.S. Grigoryan[1], T.A.Vagramyan[1]

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

Аннотация. В процессе работы исследована возможность получения черных никелевых покрытий несколькими способами. Изучен химический состав покрытия в зависимости от параметров процесса, а также защитная способность, коррозионная стойкость и стойкость к истиранию черных никелевых покрытий.
Ключевые слова: электроосаждение металлов, черные никелевые покрытия, светопоглощающие покрытия, черный никель, гелиоприемные устройства

Abstract. During this study, The possibility of obtaining black nickel coatings in several ways was investigated. The chemical composition of the coating is studied depending on the process parameters, as well as the protective ability, corrosion resistance and abrasion resistance of black nickel coatings.
Keywords: electrodeposition of metals, black nickel coatings, light-absorbing coatings, black nickel, solar-collecting devices.

Черные покрытия применяются в электронно-оптических системах, в приборостроении для снижения рассеянного светового фона, а также при изготовлении приемников излучения, преобразователей солнечной энергии, устройств оптической обработки информации и т.д. Отдельно следует отметить возможность нанесения покрытия на внешние бликующие при яркой внешней засветке детали авиационной техники находящиеся в поле зрения пилотов [1-2].

В наши дни очень распространено применять для этих целей черные хромовые покрытия [3]. Однако, осаждение хромовых покрытий на основной конструкционный материал, используемый в настоящее время, − сталь, является одной из самых сложных задач гальванотехники т.к. хромирование − весьма энергоемкий и токсичный процесс. Поэтому разработка черных никелевых покрытий является актуальной задачей для замены хромирования.

Перед нанесением никелевых покрытий на углеродистую сталь осуществлялась следующая подготовка поверхности:
- химическое обезжиривание поверхности (тщательная протирка хлопчатобумажной тканью, смоченной уайт–спиритом, с последующей сушкой на воздухе);
- травление и активация поверхности (погружение образца в 50% соляную кислоту, а затем 10% раствор серной кислоты);
- промывка в дистиллированной воде [4].

Для осаждения черных никелевых покрытий использовались два способа нанесения. В первом случае никелевые покрытия осаждались при постоянной плотности тока . Во втором случае токовый режим изменялся следующим образом: от значения i_1 до i_2 в течение времени τ_1, затем скачком повышалось до значения i_3 и продолжалось в течение времени τ_2 (рис.1). Конкретные значения этих величин приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры электроосаждения

Способ получения пк	i_1, А/дм^2	i_2, А/дм^2	i_3, А/дм^2	τ_1, мин	τ_2, мин
I	0,5			15	
II	0,02	0,2	1,5	10	5-10

I – Одностадийный **II** - Двустадийный

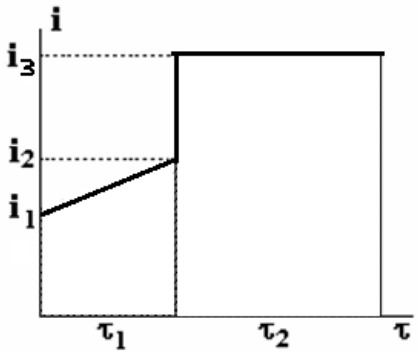


Рисунок 1 – Схема ступенчатого режима электроосаждения

В ходе экспериментов была исследована зависимость цвета покрытия от различных концентраций составляющих веществ и параметров процесса. Стоит отметить, что цвет оценивался по 10-балльной шкале, где 1- это максимально черный цвет, а 1-практически не потемневшие образцы.

Было выявлено, что оптимальной температурой процесса является интервал от 48 до 52°С, при температуре ниже 40ºС черное покрытие осаждается неравномерно и мажется.

Кроме того, установлен оптимальный диапазон pH для осаждения черных покрытий является 4,5-5,5. Следует отметить, что при pH более 5,5 покрытия не формируются, при этом выпадает белый рыхлый осадок.

Установлено, что скачок плотности тока после плавного увеличения является наиболее оптимальным так как полученное покрытие имеет наибольшую износостойкость, защитную способность и черный матовый цвет без видимых недостатков, который оценивался максимальной оценкой -10.

Проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана. Установлено, что время до появления первых очагов красной коррозии на образцах стали с черным никелевым покрытием составляет 90 часов (при втором способе нанесения). В то время как для случая черных никелевых покрытий, нанесенных первым способом, время до появления продуктов красной коррозии составляет всего 50 часов [5].

С помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии изучен состав осаждаемых покрытий при первом и втором способе нанесения черного покрытия. Установлено, что черные никелевые покрытия, осажденные обычным способом, содержат в своем составе в основном никель (58 %), цинк (30 %) и серу (12 %). При осаждении никеля ступенчатым способом покрытие в основном состоит из цинка (59 %), никеля (28 %) и серы (13 %).

Термообработка при температурах больше 200 градусов положительно сказывается на качестве черного покрытия.

Таким образом разработаны два способа нанесения черных никельсодержащих покрытий на стальную основу. Полученные покрытия по характеристикам не уступают хромовым покрытиям.

Список использованной литературы

1. Руденко М.Ф., Кравцов Е.Е., Идиатулин С.А. Эффективные поверхности гелиоприемных устройств // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1998. № 7. С. 33-35.
2. J. Takadoum, Black coatings: a review // The European Physical Journal Applied Physics. 2010. №52, pp 30401-P1-P7.
3. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. Кудрявцева. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 192с.
4. Мамаев В.И., Функциональная гальванотехника: учебное пособие/ В.И. Мамаев. – Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ». 2013. 208 с.
5. Солодкова В.Н., Ляхов Б.Ф., Соловьева З. А., Кудрявцев В. Н. Сб Твердые износостойкие гальванические покрытия. М.: МДНТП. 1980.- С.32.

References

1. Rudenko M.F., Kravtsov E.E., Idiatulin S.A. Effective surfaces of helio-receiving devices // Chemical and oil and gas engineering. 1998. № 7. p. 33-35.
2. J. Takadoum, Black coatings: a review // The European Physical Journal Applied Physics. 2010. №52, pp 30401-P1-P7.
3. Mamaev V.I., Kudryavtsev V.N. Nickel plating: a tutorial. Edited by Kudryavtsev.- M.: MUCTR 2014. 192p.
4. Mamaev V.I., Functional electroplating: a tutorial/ V.I. Mamaev. – Kirov: FGBOU VPO «VyatGU». 2013. 208 p.
5. Solodkova V.N., Lyakhov B.F., Solovyova Z.A., Kudryavtsev V.N. Collection: Solid wear-resistant electroplating. M .: MDNTP. 1980.- p.32.

УДК 544.653
ББК 24.57

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА ИНКОРГАЗ-21Т-А В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА
EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF THE INCORGAZ-21T-A INHIBITOR IN HYDROGEN SULFIDE-CONTAINING MEDIA BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Урядникова М.Н., Урядников А.А., Родионова Л.Д., Патронова Е.В.
M.N. Uryadnikova, A.A. Uryadnikov, L.D. Rodionova, E.V. Patronova

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
(Россия, г. Тамбов)
Tambov State University named after G.R. Derzhavin
(Tambov, Russia)

Аннотация: Методом электрохимической импедансной спектроскопии определены значения вкладов ингибитора и пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект. Рассчитаны величины степени заполнения поверхности металла ингибитором.
Ключевые слова: ингибитор, коррозия, электрохимическая импедансная спектроскопия, адсорбция.

Abstract: Using the method of electrochemical impedance spectroscopy, the contribution of the film of corrosion products and the inhibitor to the total protective effect are determined. The values of the degree of filling of the metal surface with an inhibitor are calculated.
Key words: inhibitor, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, adsorption.

На сегодняшний момент электрохимическая импедансная спектроскопия является одним из перспективных методов коррозионных исследований, поскольку позволяет изучать кинетику и механизм процессов на электродах, а также адсорбционное поведение ингибиторов [1, 2].

В данной работе при помощи измерения электрохимического импеданса проведена оценка эффективности ингибирующей композиции ИНКОРГАЗ-21Т-А (смесь третичных аминов и имидазолинов на основе ПЭПА и нафтеновых кислот в смеси органических растворителей) в средах NACE и М1, насыщенных сероводородом до 100 мг/л по методике, представленной в [3].

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. Для моделирования коррозионных процессов в исследуемых средах и анализа экспериментально полученных годографов импеданса использовалась эквивалентная схема, представленная в [3].

Защитный эффект ингибитора рассчитывали по уравнению

$$Z,\% = 100[(R_{1,инг} - R_{1,фон})/ R_{1,инг})] \quad (1)$$

где $R_{1,фон}$ и $R_{1,инг}$ – сопротивление переноса заряда в анодной реакции в фоновом растворе и в присутствии ингибитора соответственно.

Вклад пленки продуктов коррозии ($Z_{пл}$) и ингибитора ($Z_{инг}$), а также эффект их совместного действия ($Z_{\sum}$) рассчитывали по формулам:

$$Z_{пл},\% = 100(R_1^{24} - R_1^{0,25})/R_1^{24} \quad (2)$$

$$Z_{\sum},\% = 100(R_{1,инг}^{24} - R_{1,инг}^{0,25})/R_{1,инг}^{24} \quad (3)$$

$$Z_{инг},\% = Z_{\sum},\% - Z_{пл}, \quad (4)$$

где $R_1^{0,25}$, R_1^{24}, $R_{1,инг}^{24}$ - соответственно сопротивления переноса заряда в начальный момент времени в фоновом растворе, через сутки в фоновом и ингибированном растворах.

Степень заполнения поверхности стали ингибитором Θ рассчитывали по формуле:

$$\Theta = (C_0 - C)/(C_0 - C_1) \quad (5)$$

где C_0, C и C_1 – емкости двойного электрического слоя в фоновом растворе, в ингибированном растворе и при максимальном заполнении электрода частицами ингибитора соответственно.

В исследованных средах, содержащих 100 мг/л сероводорода, диаметр годографов импеданса на диаграммах Найквиста растет с увеличением времени экспозиции электрода в растворе и при введении в коррозионную среду ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-А, что прежде всего связано с увеличением сопротивления переноса заряда в анодной реакции R_1 за счет формирования на поверхности металла защитной пленки. Влияние ингибитора на изменение параметра R_2, характеризующего сопротивление переноса заряда в катодном процессе, выражено в значительно меньшей степени, что свидетельствует о преимущественно анодном действии исследуемого ингибирующего состава.

На основе значений R_1 по формуле (1) были рассчитаны величины защитного эффекта ингибитора (таблица 1).

Таблица 1 – Значения защитного эффекта (Z, %) в средах NACE и M1, насыщенных H_2S (100 мг/л) в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-А.

$C_{инг}$, мг/л	Время, ч											
	NACE						M1					
	0,25	2	4	6	8	24	0,25	2	4	6	8	24
50	80	84	88	81	79	79	50	62	58	54	57	62
100	79	82	80	82	83	81	62	65	66	59	69	66
200	85	88	87	89	87	87	63	63	65	66	74	68

Наблюдается рост защитного эффекта с повышением концентрации ИНКОРГАЗ-21Т-А. При этом во времени защитный эффект меняется незначительно. Вероятно, адсорбция ингибитора на поверхности металла происходит достаточно быстро, и прочная защитная пленка формируется уже в начале эксперимента.

Расчет парциальных вкладов пленки продуктов коррозии ($Z_{пл}$) и ингибитора ($Z_{инг}$) показывает, что на первых этапах эксперимента (2 – 4 часа) $Z_{инг}$ значительно превышает $Z_{пл}$. Видимо, в этот период адсорбция ингибитора является фактором, определяющим достаточно высокую защиту металла от коррозии. При увеличении продолжительности экспозиции электрода в растворе и накоплении на поверхности продуктов коррозии значение $Z_{пл}$ постепенно возрастает и через 24 часа сравнимо с вкладом ингибитора в среде NACE. В среде M1 $Z_{пл}$ превышает $Z_{инг}$ на 23 – 26 % для концентраций ИНКОРГАЗ-21Т-А 50 – 200 мг/л (таблица 2).

Таблица 2 – Значения вкладов в защитный эффект пленки продуктов коррозии ($Z_{пл}$) и ингибитора ($Z_{инг}$) в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-А.

Время, ч / $C_{инг}$, мг/л	NACE				M1			
	2		24		2		24	
	Z_{Σ},%	$Z_{инг}$,%	Z_{Σ},%	$Z_{инг}$,%	Z_{Σ},%	$Z_{инг}$,%	Z_{Σ},%	$Z_{инг}$,%
25	64	58	80	31	39	30	64	10
50	85	79	89	40	66	57	82	28
100	83	77	90	41	68	59	84	30
200	89	83	93	44	66	57	85	31
$Z_{пл}$, %	6		49		9		54	

Значения степени заполнения поверхности ингибитором (*Θ)*, полученные для разных концентраций ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-А на основе данных по емкости двойного электрического слоя при экспозиции электрода в растворе в течение 15 минут и 24 часов, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Величины степени заполнения поверхности стали ингибитором (Θ) ИНКОРГАЗ-21Т-А в средах NACE и М1, насыщенных H_2S (100 мг/л).

$C_{инг}$, мг/л / Время, ч	NACE				M1			
	25	50	100	200	25	50	100	200
0,25	0,97	0,99	0,99	1	0,32	0,60	0,87	0,91
24	0,9	0,96	0,96	0,99	0,80	0,81	0,97	0,99

Рассмотренный диапазон концентраций состава ИНКОРГАЗ-21Т-А не позволяет получить достоверную информацию о его изотерме адсорбции в среде NACE, поскольку полученные значения степеней заполнения поверхности близки к 1. Можно лишь констатировать, что величина Θ практически не меняется во времени. Это свидетельствует об эффективной адсорбции компонентов ингибитора на поверхности металла уже в первые 15 минут экспозиции электрода в растворе.

Значения степеней заполнения для 15-минутной выдержки электрода в среде М1 могут быть линеаризованы в координатах Θ - $lgC_{инг}$. Подобный характер зависимости может соответствовать как изотерме Темкина, так и изотерме Фрумкина и некоторым другим изотермам. Однако в исследуемых условиях энергетическая неоднородность поверхности более вероятна. Поэтому для определения параметров адсорбции была использована изотерма Темкина

$$\mathbf{\Theta = (1/f) \ln (B C_{инг})} \quad (6)$$

где f – фактор энергетической неоднородности поверхности, В – константа адсорбционного равновесия, $C_{инг}$ – концентрация ингибитора.

На основе экспериментальных значений Θ и $C_{инг}$, была рассчитана величина *f*, используя которую можно в соответствии с формулой (7) определить константу адсорбционного равновесия *B* и, следовательно, энергию адсорбции (ΔG^0_{ads}) (таблица 4).

$$\mathbf{\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(B \cdot 10^6),} \quad (7)$$

где 10^6 – концентрация воды в мг/л.

Таблица 4 – Адсорбционные характеристики ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-А в среде М1, содержащей H_2S (100 мг/л)

Время, ч	*f*	*B*, л/мг	ΔG^0_{ads}, кДж/моль
15 мин	7,456	3,295	-37,2

Полученное значение ΔG^0_{ads} свидетельствуют о физическом характере адсорбции компонентов ингибирующей смеси.

Выводы

1. Композиция ИНКОРГАЗ-21Т-А является ингибитором преимущественно анодного действия. При этом в среде NACE ИНКОРГАЗ-21Т-А несколько эффективнее, чем в М1, что может быть связано с более благоприятными условиями адсорбции азотсодержашего ингибитора на поверхности стали в среде с меньшим pH.

2. Оценка парциальных вкладов ингибитора и пленки продуктов коррозии в общий защитный эффект показывает, что как среде NACE, так и в среде М1, в первые 2 - 4 часа замедление коррозионного процесса связано преимущественно с адсорбцией на поверхности стали частиц ингибитора. Дальнейшее увеличение продолжительности эксперимента приводит к увеличению роли вклада пленки в связи с накоплением на электроде продуктов коррозии.

3. Введение исследуемого ингибитора в раствор вызывает снижение емкости двойного электрического слоя. Адсорбция ИНКОРГАЗ-21Т-А в среде NACE происходит в первые 15 минут от начала эксперимента. В среде М1 процесс адсорбции ингибитора описывается изотермой Темкина. Значение величины свободной энергии адсорбции, равное -37,2 кДж/моль, свидетельствуют физическом характере адсорбции компонентов ингибирующей смеси.

Список использованной литературы

1. Кичигин, В.И. Импеданс электрохимических и коррозионных систем /В.И. Кичигин, И.Н. Шерстобитова, А.Б. Шеин. – Пермь, 2009. - 196 с.
2. Ключенок, Т.В. Актуальность метода измерения электрохимического импеданса при подборе ингибиторов коррозии для различных сред / Т.В. Ключенок // Практика противокоррозионной защиты. - 2012. - № 3 (65). - С. 56-62.
3. Tsygankova, L.E. Study of steel corrosion inhibition in media containing H_2S and CO_2 by impedance spectroscopy and polarization resistance methods / L.E. Tsygankova, M.N. Esina, V.I. Vigdorovich, N.V. Shel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2014. - V.3. - № 1. - p. 48 - 58.
4. Есина, М.Н. Применение спектроскопии электрохимического импеданса для оценки ингибиторной защиты стали от коррозии в углекислотной среде / М.Н. Есина// Практика противокоррозионной защиты. - 2017. - № 3 (85). - С. 39-44.

References

1. Kichigin, V.I. Impedance of electrochemical and corrosion systems / V.I. Kichigin, I.N. Sherstobitova, A.B. Shein. - Perm, 2009 .-- 196 p.
2. Klyuchenok, T.V. The relevance of the method of measuring electrochemical impedance in the selection of corrosion inhibitors for various environments / T.V. Klyuchenok // Practice of corrosion protection. - 2012. - №.3 (65). - p. 56-62.
3. Tsygankova, L.E. Study of steel corrosion inhibition in media containing H_2S and CO_2 by impedance spectroscopy and polarization resistance methods / L.E. Tsygankova, M.N. Esina, V.I. Vigdorovich, N.V. Shel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2014. - V.3. - № 1. - p. 48 - 58.
4. Esina, M.N. Application of electrochemical impedance spectroscopy for estimation of inhibitor protection of steel against corrosion in carbon dioxide media / M.N. Esina // Practice of corrosion protection. - 2017. - №. 3 (85). - p. 39-44.

УДК 621.7.029:621.794.62
ББК 34.66

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ
LOW-TEMPERATURE CRYSTALLINE PHOSPHATING

Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Дубинина М.Ю.
D.V. Mazurova, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan, M.Y. Dubinina

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

Аннотация. Проведены исследования процесса низкотемпературного кристаллического фосфатирования, позволяющего получать мелкокристаллические фосфатные слои массой 5,0-7,5 г/м^2 с повышенной защитной способностью.
Ключевые слова: низкотемпературное фосфатирование, защита от коррозии.

Abstract. Studies of the process of low-temperature crystalline phosphating, allowing to obtain phosphate layers weighing 5.0-7.5 g / m^2 with an increased protective ability, have been carried out.
Keywords: low-temperature phosphating, anti-corrosion protection

Высокая прочность сцепления с металлической основой, адсорбционная способность, коррозионная стойкость и защитная способность, низкая электропроводность, простота получения и относительно низкая стоимость позволяют широко применять фосфатные покрытия для защиты от коррозии различных металлических поверхностей [1].

В настоящее время значительно возросли требования к качеству фосфатных покрытий и технологиям их нанесения. Известным недостатком растворов противокоррозионного кристаллического фосфатирования является высокая, зачастую доходящая до 98 ^{0}C, рабочая температура процессов, обуславливающая их высокую энергоемкость [2]. Зарубежными производителями предлагаются составы для формирования противокоррозионных кристаллических фосфатных покрытий, работающие при более низких температурах [1,3]. Отечественные разработки требуют таких усовершенствований, как снижение температуры процесса и улучшение качества получаемых покрытий [4].

Анализ литературных данных показал, что все известные фосфатирующие составы содержат производные азотной или азотистой кислот, которые усложняют очистку сточных вод. Объектом исследований стал низкотемпературный раствор фосфатирования, с заменой нитратного ускорителя на более экологически безопасный гидроксиламин.

Установлено, что при комнатной температуре максимальная удельная масса фосфатной пленки $m_ф$ формируется за 15 минут и составляет около 8 г/м^2 (рис. 1). Масса стравившегося металла $m_{стр}$ изменяется незначительно после 5 минут фосфатирования. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к незначительному уменьшению толщины фосфатного слоя, но при этом, по-видимому, происходит заполнение пор покрытия осаждающимися фосфатами. Максимальное значение защитной способности, измеренной капельным методом с помощью реактива Акимова (ЗСА), составляет 160 секунд при продолжительности процесса 25 минут, что является оптимальным временем фосфатирования при данной температуре. Дальнейшее увеличение времени фосфатирования нецелесообразно, т.к. не происходит значительного увеличения ЗСА.

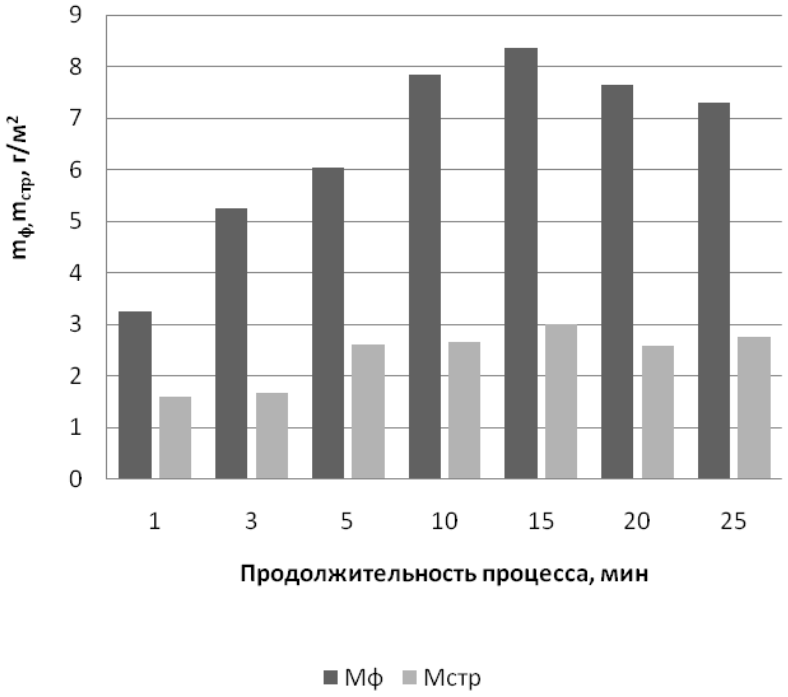


Рисунок 1 – Зависимость $m_ф$ и $m_{стр}$ от продолжительности процесса фосфатирования, Т=22°С

Показано, что при температуре раствора фосфатирования 50 ^{o}С фосфатные слои формируются за более короткое время. В данном растворе слой с удельной массой 5 г/м^2 с наибольшей защитной способностью 180 секунд формируется за 5 минут. Дальнейшее увеличение времени нецелесообразно, так как происходит уменьшение защитной способности и удельной массы слоя (рис.2).

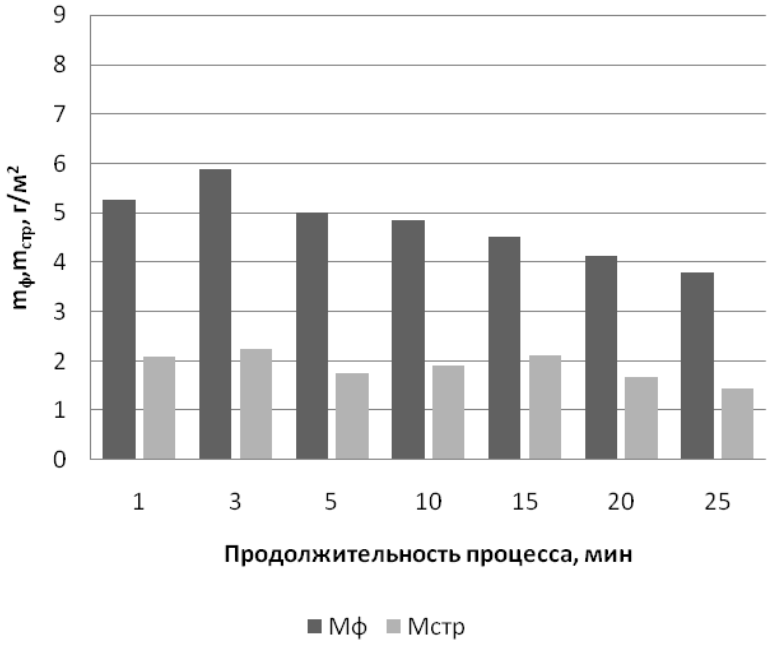


Рисунок 2 – Зависимость $m_ф$ и $m_{стр}$ от продолжительности процесса фосфатирования, Т=50°С

На рисунке 3 представлены характеристики покрытий, сформированных при оптимальной для каждой температуры продолжительности процесса в диапазоне температур раствора от 22 до 50 ^{0}С. Из рисунка видно, что при различных температурах образуются

фосфатные пленки различной толщины, что может быть использовано для формирования противокоррозионных слоев под промасливание с удельной массой 7,5 г/м^2 и адгезионных слоев под окраску с удельной массой до 5,0 г/м^2 (что соответствует рекомендациям по фосфатированию для обеспечения хороших физико-механических свойств и повышения коррозионной стойкости лакокрасочных покрытий согласно ГОСТ 9. 402-2004).

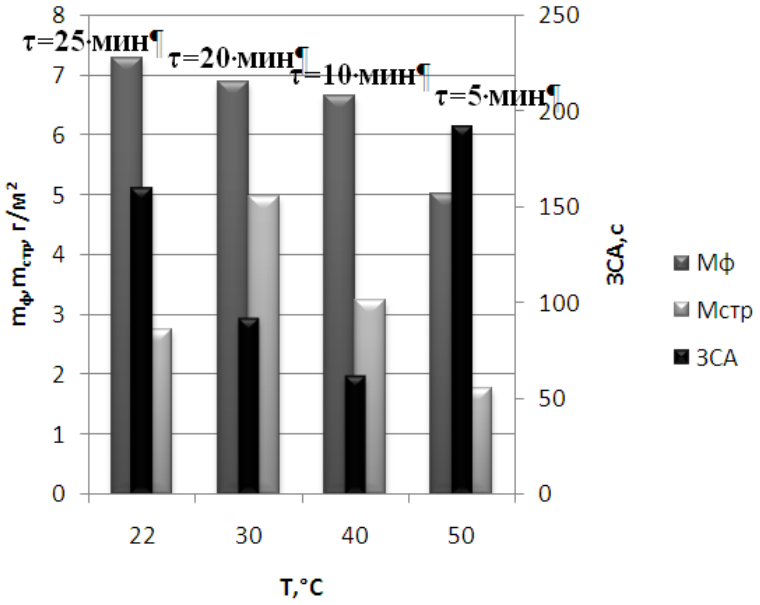
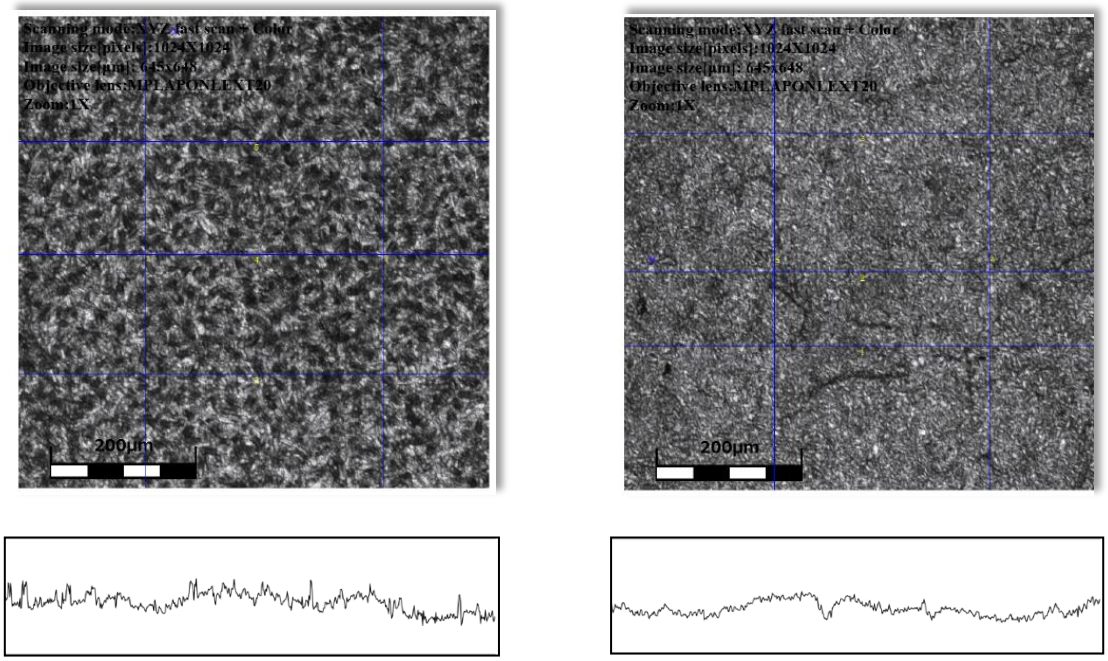


Рисунок 3 – Зависимость $m_ф$, $m_{стр}$ и ЗСА от температуры раствора фосфатирования

Таким образом, в исследуемом растворе при комнатной температуре на стали формируется фосфатная пленка, подходящая под промасливание. Сформированные в оптимальном режиме противокоррозионные фосфатные слои были пропитаны веретенным маслом марки «И-20А». Установлено, что ЗСА пропитанных маслом образцов увеличивается на 190 секунд, маслоемкость составляет около 4 г/м^2.

Рабочая температура раствора фосфатирования оказывает существенное влияние на шероховатость формирующихся фосфатных слоев. Как видно из рисунка 4 при комнатной температуре пленка более крупнокристаллическая и шероховатая (показатели шероховатости R_z=5,854; R_a=0,866), при температуре 50 ^{0}C формируется пленка с мелкими «сшитыми» кристаллами и меньшей шероховатостью (показатели шероховатости R_z=3,309; R_a=0,563).

Проведенные согласно ГОСТ 9.302-88 коррозионные испытания показали, что исследуемые фосфатные покрытия не корродируют в течение 15 минут в растворе хлорида натрия, а промасленные фосфатные покрытия, сформированные в низкотемпературном растворе, не корродируют в течение 2 часов. Таким образом, слои, сформированные в исследуемом растворе при комнатной температуре, можно использовать в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий.



а б

Рисунок 4 – Фотографии и шероховатость поверхности фосфатных покрытий, сформированных при 22°С (а) и 50°С (б)

В результате проведенных исследований процесса низкотемпературного кристаллического фосфатирования удалось получить фосфатные слои массой 5,0-7,5 г/м^2 с повышенной защитной способностью. Определены оптимальные условия процесса получения кристаллических покрытий под последующее промасливание и окраску.

Использование разработанного процесса низкотемпературного фосфатирования позволит снизить энергетические затраты производства, увеличить защитные свойства фосфатных покрытий и снизить токсичность растворов фосфатирования.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 015-2018»

Список использованной литературы

1. Ze-min Chen, Pin Lu, Yan Jia. A new low-temperature Zinc-based phosphating technology. Materials Protection. 2010. № 43. P. 63-72.
2. Ogle K, Buchheit R G. Conversion Coatings, Corrosion Protection. Encyclopedia of electrochemistry. Wiley-VCH Verlag. 2007.
3. Xian-ju Xiao, Xue-hong Tang. Development of Zinc series phosphating solution at room temperature. China Resources Comprehensive Utilization. 2007. № 25. P. 8-9.
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. Ze-min Chen, Pin Lu, Yan Jia. A new low-temperature Zinc-based phosphating technology. Materials Protection. 2010. № 43. P. 63-72.
2. Ogle K, Buchheit R G. Conversion Coatings, Corrosion Protection. Encyclopedia of electrochemistry. Wiley-VCHVerlag. 2007.
3. Xian-ju Xiao, Xue-hong Tang. Development of Zinc series phosphating solution at room temperature. China Resources Comprehensive Utilization. 2007. № 25. P. 8-9.
4. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2010. V. 18. № 3. P. 48-52.

УДК 620.197
ББК 34.66

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ТУКОРАЗБРАСЫВАЮЩИХ МАШИН
ANTICORROSIVE PROTECTION OF FERTILIZER SPREADERS

Губашева А.М.[1], Петрашев А.И.[2]
A.M. Gubasheva[1],A.I. Petrashev[2]

[1]*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Казахстан г. Уральск,*
[2] *ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»*
[1] *Zhangir khan West -Kazakhstan agrarian-technical university, Republic Kazakhstan, Uralsk*
[2] *FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Tambov*

Аннотация. Показано, что для противокоррозионной защиты тукоразбрасывающих машин эффективны составы на основе мазута М100 с 6-10% масс. Эмульгина. Они позволяют практически полностью предохранить металлические поверхности от атмосферной коррозии в период неиспользования в условиях открытой атмосферы, защищают сталь 0,8кп от коррозии в концентрированных растворах минеральных удобрений со степенью защиты, превышающей 90%.
Ключевые слова: тукоразбрасывающие машины, атмосферная коррозия, коррозия, сталь, мазут, Эмульгин

Abstract. It is shown that compositions based on M100 fuel oil with 6-10% by weight of Emulgin are effective for anti-corrosive protection of spreading machines. They make it possible to almost completely protect metal surfaces from atmospheric corrosion in the period of non-use in the open atmosphere, protect steel 0.8kp from corrosion in concentrated solutions of mineral fertilizers with a degree of protection exceeding 90%.
Keywords: mineral fertilizer spreaders, atmospheric corrosion, corrosion, steel, fuel oil, Emulgin

Введение. Специфические условия работы тукоразбрасывающих машин способствуют интенсивным коррозионным разрушениям, благодаря одновременному воздействию влаги и минеральных удобрений. Металлические поверхности у техники, находящейся в эксплуатации, практически невозможно очистить от частиц удобрений и продуктов коррозии, поэтому защитные составы должны обладать хорошей ингибирующей и проникающей способностью. Традиционно для таких целей используются масляные композиции [1-6]

В данной работе исследованы защитные составы на доступной и дешевой мазутной основе с добавлением ингибиторов коррозии.

Методика исследований. Составы готовили на основе тяжелого топочного мазута М100. Использованный мазут М100 с условной вязкостью 100 ВУ (при 50 ^{o}C), температурой застывания – не выше 25 ^{o}C, кинематической вязкостью - 50 мм²/с (при 100 ^{o}C), плотностью - 1010 кг/м^3, содержанием серы –3,0 %, температурой вспышки –110 ^{o}C).

В качестве ингибиторов коррозии к мазуту добавляли Эмульгин, ПВК (пушечное сало), КО-СЖК, Мобил-1 в количестве 3, 5, 7 и 10 %.

Консервационные составы получали смешиванием компонентов при нагреве до 80 ^{o}C. Покрытия из этих составов оценивали на стойкость к воздействию жидких коррозионно-активных сред: 3 % раствора хлорида натрия (по ГОСТ 9.054-75) и концентрированных растворов минеральных удобрений на стали 08кп. Концентрированные растворы удобрений получали путем смешивания 4,5 кг дистиллированной воды (40-50 ^{o}C) с 1 кг гранулированных удобрений: карбамида (CH_4N_2O), сульфата калия (K_2SO_4), хлорида калия (KCl), аммиачной селитры (NH_4NO_3), суперфосфата и нитрофоски.

После испытаний покрытия с пластин удаляли растворителем, продукты коррозии

убирали протравливанием пластин в 10 % растворе соляной кислоты с 10 г/л ингибитора ПКУ. Очищенные от коррозии пластины промывали водой, сушили спиртом и взвешивали на аналитических весах.

Скорость коррозии (K) пластины оценивали по потерям массы металла:

$$K = \frac{\Delta m}{S_{\text{п}} \cdot \tau}, \quad (1)$$

где Δm - потеря массы пластины, г; $S_{\text{п}}$ – площадь пластины, м^2; τ – длительность испытаний, сутки.

Степень защиты покрытия (Z) определяли по формуле:

$$Z = \frac{K_{\text{о}} - K}{K_{\text{о}}} \cdot 100\ \%, \quad (2)$$

где $K_{\text{о}}$ – скорость коррозии контрольной пластины (без покрытия), г/(м^2·сут).

Кинетику электродных процессов на металле, покрытом тонкими пленками защитных составов, исследовали с помощью поляризационных измерений на электрохимическом измерительном комплексе Solatron (Великобритания) [7].

Результаты и обсуждение. Данные поляризационных измерений показывают (рисунок 1), что все изученные мазутные составы тормозят обе парциальные реакции (анодную и катодную), смещая при этом потенциал ионизации в положительную сторону. Наилучшие результаты получены при использовании добавки «Эмульгин»

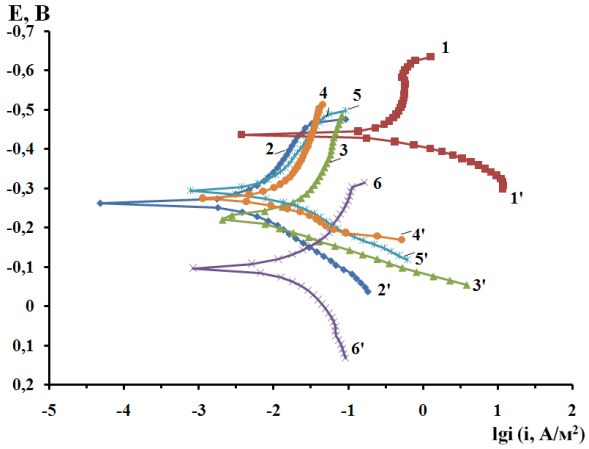


Рисунок 1 – Поляризационные кривые на стали 08кп в 3,0 % растворе NaCl
Покрытие электрода: 1-1’ – отсутствует (фоновый раствор); 2-2’ – мазут;
3-3’ – мазут + 50 % ОСМ; 4-4’ – мазут + 10 % пушечного сала;
5-5’ – мазут + 10 % КО-СЖК; 6-6’ – мазут + 6 % Эмульгина

При гравиметрических испытаниях в 3 %-ном растворе хлорида натрия степень защиты стали 08кп покрытием из мазута М100 составляет 94 % (рисунок 2).

Введение в мазут М100 пушечного сала от 3 до 10 % повышает это показатель до 95 - 97 %. Добавление КО-СЖК в таких концентрациях не приводит к повышению степени защиты стали. Введение в мазут 3 % присадки Эмульгин повысило степень защиты покрытия в растворе хлорида натрия от 94 до 98 % и снизило скорость коррозии металла в 3 раза.

В 3 % растворе хлорида натрия исследованы защитные свойства пленок из смесей мазута М100 и отработанного (~ 180 мото-ч) синтетического масла Мобил-1 на стали 08кп (рисунок 3).Отмечено повышение в 3 раза степени защиты металла при нанесении пленки из смеси отработанного синтетического масла с мазутом в соотношении 1 : 1; при этом скорость коррозии стали Ст3 под покрытием снизилась в 4 раза.

Пленка из мазута М100 в 12 раз сильнее тормозила скорость коррозии в 3 % растворе хлорида натрия, чем пленка из отработанного синтетического масла Mobil-1. Известно, что товарное синтетическое масло обладает лучшими защитными свойствами, чем отработанное [8]. Добавление в мазут до 10 % отработанного синтетического масла практически не меняло

защитные свойства нанесенной пленки.

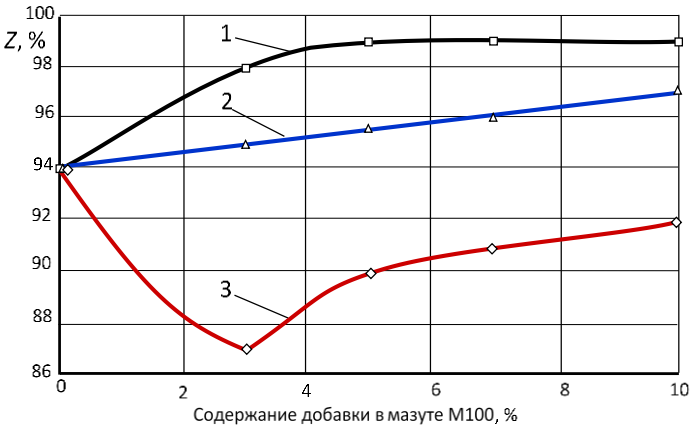


Рисунок 2 – Изменение степени защиты ***Z*** покрытий в зависимости от содержания добавок: 1 – мазут + Эмульгин; 2 – мазут + пушечное сало; 3 – мазут + КО-СЖК

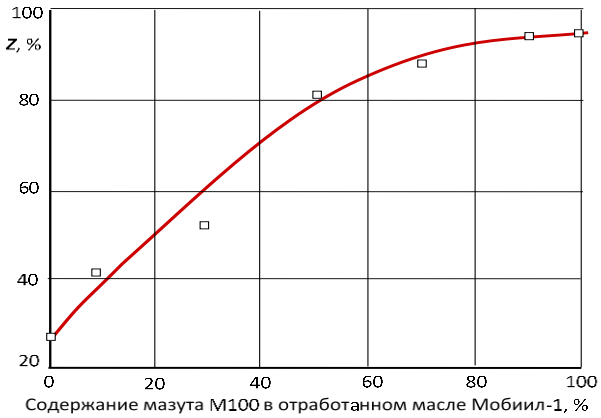


Рисунок 3 – Влияние содержания мазута М100 в отработанном синтетическом масле Мобил-1 на степень ***Z*** защиты покрытия

При работе с минеральными удобрениями открытые поверхности стальных деталей разбрасывателей удобрений, зернотуковых сеялок, культиваторов-растение-питателей подвергаются воздействию коррозионно-активных веществ.

Нами изучена возможность их защиты от коррозии консервационными составами на мазутной основе. В лабораторных условиях на пластинах из стали 08кп в течение 15 суток (120 ч) исследовали стойкость 4-х консервационных покрытий в концентрированных растворах азофоски (ТУ 2184-093-43499406-2001), аммиачной селитры (ТУ 2387-001-62423998-2009), карбамида Б (ГОСТ 2081-2010), сернокислого калия (ТУ 2184-093-43499406-2001), двойного суперфосфата (ТУ 2182-003-56937109-2002) и хлористого калия (ГОСТ 4568-95).

В качестве консервационных составов при нанесении покрытий использовали мазут М100, смесь мазута с 10 % присадки КО-СЖК, смесь мазута с 10 % присадки Эмульгин и смесь мазута с 10 % пушечного сала. Степень (*Z*) защиты стали 08кп покрытиями из этих составов в растворах минеральных удобрений показана на рисунке 4.

Во всех растворах минеральных удобрений состав из мазута с добавлением присадки Эмульгин обеспечивает лучшую защиту стальной поверхности, чем остальные исследованные составы. Ингибирование мазута присадкой Эмульгин (10 %) улучшает защитные свойства мазута М100, обеспечивая снижение скорости коррозии металла до четырех раз. Для составов с 10 % присадки КО-СЖК или пушечного сала такая тенденция не наблюдается.

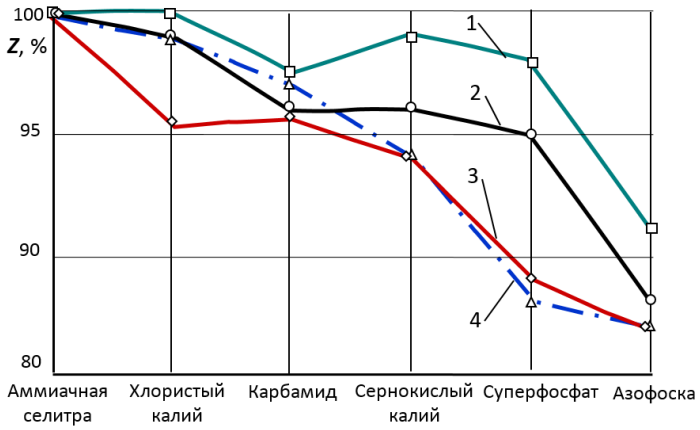


Рисунок 4 – Степень ***Z*** защиты стали 08кп консервационными покрытиями, содержащими мазут М100, в концентрированных растворах минеральных удобрений
Консервационный состав: 1 – мазут М100 + 10 % Эмульгина; 2 – мазут М100;
3 – мазут М100 + 10 % КО-СЖК; 4 - мазут М100 + 10 % пушечного сала

По степени коррозионного воздействия на сталь 08кп, защищенную покрытием из мазута, концентрированные растворы минеральных удобрений располагаются в следующем порядке (от сильного к слабому): азофоска > суперфосфат > сернокислый калий > карбамид > хлористый калий > аммиачная селитра.

По степени стойкости к наиболее агрессивному раствору минеральных удобрений – азофоске, защитные покрытия располагаются в следующем порядке: мазут с 10 % Эмульгина > мазут > мазут с 10 % КО-СЖК > мазут с 10 % пушечного сала. В концентрированных растворах минеральных удобрений лучшую степень защиты показал мазут, ингибированный 10 % Эмульгина.

В ТОО «Асан-Аул» Западно-Казахстанской области на рабочих органах разбрасывателей минеральных удобрений были проведены производственные испытания мазутного состава с Эмульгином.

Исследования проводились на навесном разбрасывателе, конструкция которого имела очаги коррозионных разрушений (рисунок 5а). При подготовке к хранению разбрасывателя, его бункер и рабочие диски с очагами коррозии, повредившими 80 % площади поверхности, были покрыты ингибированным мазутным составом в один слой. Осмотр состояния консервационного покрытия на разбрасывателе, проведенный после 7 месячного хранения, подтвердил его хорошее качество (рисунок 5 б). Покрытие было сухим, без следов коррозионного разрушения (рисунок 5 б).

а) б)

Рисунок 5 – Разбрасыватель минеральных удобрений до (а) и после (б) консервации

Заключение. Для противокоррозионной защиты тукоразбрасывающих машин эффективны составы на основе мазута М100 с 6-10% масс. Эмульгина. Они позволяют практически полностью предохранить металлические поверхности от атмосферной коррозии в период неиспользования в условиях открытой атмосферы, защищают сталь 0,8кп от

коррозии в концентрированных растворах исследуемых минеральных удобрений со степенью защиты, превышающей 90%.

Список использованной литературы

1. Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И., Князева Л.Г. Доступные противокоррозионные материалы для защиты сельскохозяйственной техники от атмосферной коррозии// Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 3 (29). С. 51-54.
2. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Ивойлов А.А., Еремин В.Н. Консервация сельскохозяйственной техники для внесения минеральных удобрений//Техника в сельском хозяйстве. 2007. № 6. С. 30-32.
3. Губашева А.М., Князева Л.Г., Прохоренков В.Д. Проблемы хранения сельскохозяйственной техники в республике Казахстан//Наука в центральной России. 2015. № 3 (15). С. 39-49.
4. Губашева А.М., Князева Л.Г. Противокоррозионная защита сельскохозяйственной техники для внесения минеральных удобрений//Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2015. Т. 3. № 8-2 (19-2). С. 116-124.
5. Петрашев А.И., Князева Л.Г., Губашева А.М. Консервация аграрной техники для внесения минеральных удобрений. В сборнике: Актуальные проблемы транспорта и энергетики: пути их инновационного решения IV Международная научно-практическая конференция, посвященная 20-летию Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева. 2016. С. 502-507.
6. Защита от коррозии аграрной техники для внесения минеральных удобрений Зазуля А.Н., Князева Л.Г., Губашева А.М.//Новости науки Казахстана. 2017. № 1 (131). С. 164-175.
7. 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". Тамбов, 2012.
8. Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Кузнецова Е.Г., Прохоренков В.Д. Антикоррозионная эффективность поверхностных защитных пленок товарных и отработанных синтетических масел на примере продукта МОБИЛ-1//Практика противокоррозионной защиты. 2014. № 2 (72). С. 58-65.

References

1. Prohorenkov V.D., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G. Dostupnye protivokorrozionnye materialy dlya zashchity sel'skohozyajstvennoj tekhniki ot atmosfernoj korrozii// Praktika protivokorrozionnoj zashchity. 2003. № 3 (29). S. 51-54.
2. Prohorenkov V.D., Knyazeva L.G., Ivojlov A.A., Eremin V.N. Konservaciya sel'skohozyajstvennoj tekhniki dlya vneseniya mineral'nyh udobrenij//Tekhnika v sel'skom hozyajstve. 2007. № 6. S. 30-32.
3. Gubasheva A.M., Knyazeva L.G., Prohorenkov V.D. Problemy hraneniya sel'skohozyajstvennoj tekhniki v respublike Kazahstan//Nauka v central'noj Rossii. 2015. № 3 (15). S. 39-49.
4. Gubasheva A.M., Knyazeva L.G. Protivokorrozionnaya zashchita sel'skohozyajstvennoj tekhniki dlya vneseniya mineral'nyh udobrenij//Aktual'nye napravleniya nauchnyh issledovanij XXI veka: teoriya i praktika. 2015. T. 3. № 8-2 (19-2). S. 116-124.
5. Petrashev A.I., Knyazeva L.G., Gubasheva A.M. Konservaciya agrarnoj tekhniki dlya vneseniya mineral'nyh udobrenij. V sbornike: Aktual'nye problemy transporta i energetiki: puti ih innovacionnogo resheniya IV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya, posvyashchennaya 20-letiyu Evrazijskogo nacional'nogo universiteta im. L.N. Gumileva. 2016. S. 502-507.
6. Zashchita ot korrozii agrarnoj tekhniki dlya vneseniya mineral'nyh udobrenij
Zazulya A.N., Knyazeva L.G., Gubasheva A.M.//Novosti nauki Kazahstana. 2017. № 1 (131). S. 164-175.
7. Knyazeva L.G. Nauchnye osnovy sozdaniya antikorrozionnyh konservacionnyh materialov na baze otrabotavshih neftyanyh masel i rastitel'nogo syr'ya: dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni doktora himicheskih nauk / GOUVPO "Tambovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet". Tambov, 2012.
8. Knyazeva L.G., Vigdorovich V.I., Cygankova L.E., SHel' N.V., Kuznecova E.G., Prohorenkov V.D. Antikorrozionnaya effektivnost' poverhnostnyh zashchitnyh plenok tovarnyh i otrabotannyh sinteticheskih masel na primere produkta MOBIL-1//Praktika protivokorrozionnoj zashchity. 2014. № 2 (72). S. 58-65.

УДК 620.197.3

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАГНИЯ СОЛЯМИ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
CORROSION INHIBITION OF MAGNESIUM WITH SALTS OF HIGHER CARBONIC ACIDS

Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю., Чиркунов А.А.
V. A. Ogorodnikova, Yu. I. Kuznetsov, A. Yu. Luchkin, A. A. Chirkunov

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН[5](Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Исследовано влияние натриевых солей карбоновых кислот на коррозионное поведение технического магния в хлоридсодержащем боратном растворе (pH 9,2). Коррозионными и вольтамперометрическими данными показано, что предварительное оксидирование Мг90 с последующей пассивацией в водном растворе олеата натрия обеспечивает эффективную защиту
Ключевые слова: коррозия, магний, ингибиторы коррозии, карбоксилаты.

Abstract. The effect of sodium salt carboxylic acids on the corrosion behavior of technical magnesium in chloride-containing borate solution (pH 9.2) was investigated. Corrosion and voltammetric data showed that preliminary oxidation of Mg90 with subsequent passivation in an aqueous solution of sodium oleate provides effective protection.
Keywords: corrosion, magnesium, corrosion inhibitors, carboxylates.

Магний и его сплавы высоко востребованы в технике, поскольку они обладают уникальной комбинацией физико-механических свойств. Однако низкая коррозионная стойкость препятствует широкому применению сплавов Mg на практике, поэтому требуется проводить антикоррозионную обработку их поверхности [1].

Использование ингибиторов (ИК) является одним из способов повышения коррозионной стойкости Mg. Среди органических ИК доминируют поверхностно-активные вещества [2-5]. Авторами статьи [2] исследовано влияние 151 органического соединения на коррозионное поведение 9 сплавов Mg. В этой работе выявлен ряд ИК с эффективностью защиты, сравнимой и даже превышающей эффективность хроматного ингибитора.

Использование алкилкарбоксилатов в качестве ИК не только эффективно для снижения коррозии металлов, но и экологически относительно безопасно.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все исследования проводили на сплаве Мг90. В качестве ИК исследовали натриевые соли карбоновых кислот: олеат (ОлН), линолеат (ЛиН), стеарат (СН) и олеилсаркозинат натрия (ОсН).

Поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе с pH 9,2, содержащем 1 ммоль/л NaCl как в присутствии добавки ИК (8 и 16 мМ), так и с предварительно сформированной адсорбционной пленкой ИК.

Коррозионные испытания проводили при периодической конденсации влаги на неоксидированных и химически оксидированных прямоугольных образцах 20х30х5 мм, обработанных в растворах 16 мМ ИК.

[5] Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих плёнок органических соединений на металлах при защите от атмосферной коррозии»

Спектры электрохимического импеданса (СЭИ) получали в ББР pH 9,2, содержащем 1 мМ NaCl для неоксидированных и оксидированных образцов Мг90 без и с сформированной из водного раствора 16 мМ пленкой ОлН,

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1 (а,б) добавка 8 мМ ОлН не только замедляет катодную реакцию и увеличивает потенциал свободной коррозии ($E_{кор}$), но и обеспечивает пассивное состояние Мг90. При введении 8 ммоль/л ОсН и ЛиН в фоновый раствор увеличивается $E_{кор}$, а при введении в раствор ЛиН можно заметить некоторое увеличение поляризуемости электрода, которое свидетельствует о замедлении обеих электрохимических реакций. С увеличением $C_{ин}$ с 8 до 16 мМ наблюдается усиление защитного эффекта. Для ОсН и ЛиН оно проявляется в увеличении $E_{кор}$ и поляризуемости электрода Мг90. На анодной поляризационной кривой с добавкой 16 мМ ОлН длина пассивного участка больше, чем при введении в раствор 8 мМ ОлН.

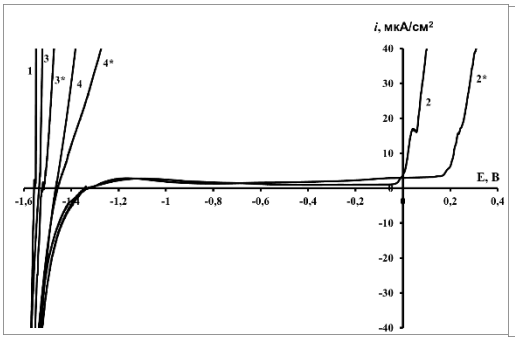


Рис. 1а.

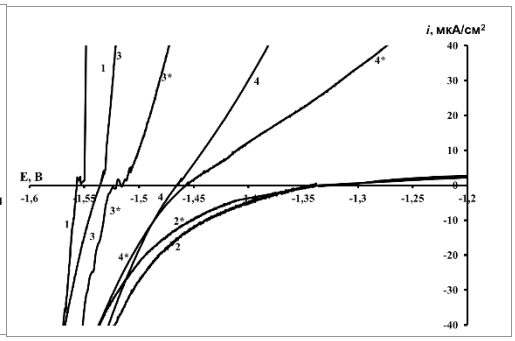


Рис. 1б.

Рисунок 1 (а, б) – Анодные и катодные поляризационные кривые технического магния без химического оксидирования в боратном буфере с pH 9,2, содержащем 1 мМ NaCl без ИК (1) и после добавления 8 ммоль/л ИК 2 –ОлН; 3 – ОсН; 4 – ЛиН, и 16 мМ ИК 2 *–ОлН; 3* – ОсН; 4*– ЛиН.

Пассивирующее действие водных растворов ИК изучали при $C_{ин}$=16 мМ. Продолжительность формирования адсорбционных слоев на Мг90 с оксидной пленкой, образованной на воздухе (Рис. 2а) или полученной оксидированием в щелочи (Рис. 2б) составляла 10 мин. Обработанный таким методом электрод помещался в боратный раствор с pH 9,2 и немедленно подвергался поляризации.

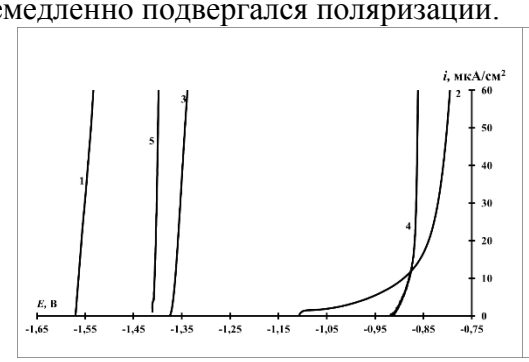


Рис. 2а.

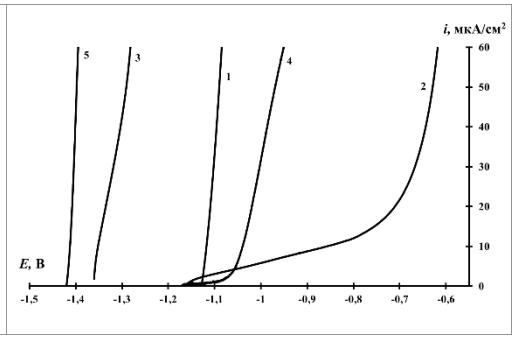


Рис. 2б.

Рисунок 2 – Анодные и катодные поляризационные кривые технического магния без (а) и после химического оксидирования (б) в боратном буфере с pH 9,2, содержащем 1 мМ NaCl без предварительной адсорбции (1) и после неё из 16 мМ растворов ИК в течение 10 мин: 2 –ОлН; 3 – ОсН; 4- ЛиН; 5 – СН.

После обработки неоксидированного Mg в водно-спиртовом растворе 16 мМ СН, на анодных поляризационных кривых не наблюдается замедления интенсивного анодного

растворения, но происходит смещение начального потенциала $E_н$ в анодную сторону. Пленка ЛиН обеспечивает больший сдвиг $E_н$ электрода, чем ОлН. На анодной поляризационной кривой появляется область с маленькими плотностями тока, которая как и в нейтральном буфере [5], так и в ББР с pH 9,2 по протяженности меньше, чем для ОлН. Большая эффективность защиты Мг90 ОлН и ЛиН, возможно связана со способностью их молекул сшиваться на поверхности благодаря наличию в них двойной связи.

Величина $E_н$ оксидированного электрода существенно положительнее, чем для электрода, не подвергавшемуся щелочному оксидированию. Это указывает на защитное действие самой оксидно-гидроксидной пленки. Последующая обработка раствором ОлН мало сказывается на величине $E_н$, но делает более протяженной область потенциалов пассивного состояния. Заметно улучшилось защитное действие пленки ЛиН, что проявилось в снижении плотности тока в области потенциалов пассивного состояния. После пассивации оксидированного Mg в растворах СН и ОсН, уменьшилась величина $E_н$ образцов, что свидетельствует о снижении защитного действия их адсорбционных пленок. Возможно, это связанно с тем что при обработке в их растворах происходит частичное растворение оксидно-гидроксидного слоя.

В условиях периодической конденсации влаги на образцах Mg с естественно образованной оксидной пленкой первые признаки коррозии появляются уже через $\tau_{кор}$ = 30 – 60 мин. На зачищенном Mg наименее эффективным ИК является ЛсН ($\tau_{кор}$ = 2 ч). В 4 раза эффективнее пленки образованные ОсН, СН и ЛиН ($\tau_{кор}$ = 8 ч). Предварительная обработка такого Mg в водном растворе 16 мМ ОлН, является самой эффективной, обеспечивая защиту до $\tau_{кор}$ = 18-20 ч.

Оксидно-гидроксидная пленка, сформированная в растворе 5 М NaOH, обладает защитным эффектом соизмеримым с таковым для ОлН на Мг90 ($\tau_{кор}$= 17-20 ч). При последующей обработке оксидированного Мг90 в растворе 16 мМ СН, величина $\tau_{кор}$ = 20,5 ч. Некоторое усиление защиты обеспечивают пленки ЛиН и ОсН, соответственно $\tau_{кор}$ = 25 и 43 ч. Обработка оксидированного Mg водным раствором 16 мМ ОлН обеспечивает намного лучшую защиту $\tau_{кор} = 94 \pm 2$ ч.

Анализ СЭИ позволил рассчитать коэффициент торможения (γ). Величина γ для образцов Мг90 после окисления составляет 1,48. Пассивация Мг90 в водном растворе позволяет получить γ = 28,9. Обработка оксидированных электродов Мг90 в растворе ОлН повышает **γ** до 58,08, что в два раза выше, чем в случае обработки неоксидированных электродов. Это указывает на высокую эффективность защитных пленок.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что наилучшее защитное действие проявляет вариант пассивации Мг90 в водном растворе 16 мМ ОлН с предварительным окислением его поверхности в щелочном растворе, это коррелирует с коррозионными и вольтамперометрическими данными.

ВЫВОДЫ

1 Обработка Мг90 в водных растворах 16 мМ ОлН и ЛиН, эффективно ингибирует его анодное растворение в боратном растворе, содержащем хлорид ионы и замедляет атмосферную коррозии даже в условиях ежесуточной конденсации влаги на образцах.

2 Предварительное окисление поверхности Mg в щелочном растворе усиливает пассивирующее действие водными растворами ИК, в частности наиболее эффективного из них – олеата натрия.

Список использованной литературы

1. Adel Mesbah. Inhibitors for magnesium corrosion: Metal organic frameworks./ Adel Mesbah, Caroline Juers, Franc¸oise Lacouture, Ste´phane Mathieu, Emmanuel Rocca, Michel Franc¸ois, Jean Steinmetz.// Solid State Sciences. 2007. V. 9. P. 322-328

2. Lamaka S.V.. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors./ Lamaka S.V., Vaghefinazari B., Di Mei, Petrauskas R.P., Höche D.,. Zheludkevich M.L.// Cor. Sci. 2017, **128**. 224-240. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.07.011

3. Kuznetsov Yu. I.. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. 1996. New York, Plenum Press. 283 p.

4. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии. Где мы находимся? Обзор. Ч. II. Пассивация и роль химической структуры карбоксилатов.// Коррозия: материалы, защита. 2017. № 1.С. 1-23
5. Семилетов А.М.. Ингибирование коррозии магния солями высших карбоновых кислот./ Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А.// Коррозия: материалы, защита. 2016. № 7. 25-30

УДК 620.197.3
ББК 24.57

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ Fe(III)
INHIBITORY PROTECTION OF LOW CARBON STEEL IN SOLUTIONS OF ACIDS, CONTAINING Fe(III) SALT

Панова А.В., Андреева Т.Э., Авдеев Я.Г.
A.V. Panova, T.E. Andreeva, Ya.G. Avdeev

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Изучено влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали 08ПС в 2 М HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 (20 и 60°С) ингибиторами коррозии (10 наименований). Ни один из исследованных ингибиторов кислотной коррозии не способен обеспечить эффективной защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl и H_2SO_4 в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III). В растворах H_3PO_4 (20 и 60°С), содержащих $FePO_4$, эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ингибитора коррозии только композицию ИФХАН-92 + KNCS. Еще перспективней по устойчивости к накоплению солей Fe(III) трехкомпонентная композиция ИФХАН-92 + KNCS + уротропин, которая позволяет защищать сталь в смесях HCl + H_3PO_4 и H_2SO_4 + H_3PO_4. Смеси кислот (HCl + H_3PO_4 и H_2SO_4 + H_3PO_4), содержащие эту композицию, могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальных HCl и H_2SO_4 при накоплении в них солей Fe(III).
Ключевые слова. Ингибиторы коррозии, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, соли железа (III).
Abstract. The effect of Fe(III) salts on the protection of low carbon steel 08PS in 2 M HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 (20 and 60° C) by corrosion inhibitors (10 items) was studied. None of the investigated acid corrosion inhibitors is able to effectively protect low carbon steel in HCl and H_2SO_4 solutions if significant amounts of Fe(III) salts accumulate in them. In solutions of H_3PO_4 (20 and 60 ° C) containing $FePO_4$, effective protection of steel can be obtained by using only the composition IFKhAN-92 + KNCS as a corrosion inhibitor. More promising in terms of resistance to the accumulation of Fe(III) salts is the three-component composition IFKhAN-92 + KNCS + hexamine, which allows you to protect steel in mixtures HCl + H_3PO_4 and H_2SO_4 + H_3PO_4. Mixtures of acids (HCl + H_3PO_4 and H_2SO_4 + H_3PO_4) containing this composition can be an alternative to inhibited solutions of individual HCl and H_2SO_4 with the accumulation of Fe(III) salts in them.
Keywords. Corrosion inhibitors, acid corrosion, low carbon steel, iron(III) salts.

Важным требованием, предъявляемым промышленностью к ингибиторам кислотной коррозии сталей, является их устойчивость к накоплению в растворах кислот солей Fe(II) и Fe(III). Часто присутствие в растворе кислоты этих солей приводит к коагуляции ингибитора, что выводит его из коррозионной среды и, как следствие, ухудшает защиту стали. Кроме этого, многие ингибиторы кислотной коррозии, способные сильно тормозить восстановление H^+ в растворах кислот, практически не способны замедлять восстановление катионов Fe(III). Наибольшую опасность при ингибиторной защите металлов в растворах кислот представляют соли Fe(III), попадающие в кислые растворы в ходе растворения в них термической окалины, минеральных отложений, главным образом представленных ржавчиной, а также в результате окисления кислородом воздуха солей Fe(II) при неправильной эксплуатации ванн кислотного травления. Основываясь на своем практическом опыте, можем заметить, что самые разные по химической природе группы ингибиторов коррозии сталей, присутствуя в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), существенно утрачивают защитное действие.

Ранее нами установлен уникальный эффект защиты низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4, содержащих до 0,1 М Fe(III), композиционным ингибитором производного 1,2,4-триазола (ингибитор ИФХАН-92) и KNCS (мольное соотношение компонентов 9 : 1) [1,

2]. К сожалению, этот эффект утрачивался в менее дорогих индивидуальных HCl и H_2SO_4, но сохранялся в эквимолярной смеси H_2SO_4 и H_3PO_4. Еще перспективнее в этом плане оказалась композиция ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (9 : 1 : 200), которая защищает сталь как в эквимолярной смеси H_2SO_4 + H_3PO_4, так и HCl + H_3PO_4, содержащих Fe(III). Таким образом, заменяя травильные растворы, содержащие индивидуальные кислоты, на смесевые, включающие в свой состав H_3PO_4, становится возможным создавать ингибированные растворы, устойчивые к накоплению солей Fe(III).

Представляется важным определить влияние солей Fe(III) на эффективность защиты стали в растворах минеральных кислот некоторыми производимыми в настоящее время (Солинг м. З, Солинг м. Л, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 C, ПКУ-Э) и выпускавшимися в СССР (катапин А и катапин БПВ) ингибиторами коррозии. Для сравнения проведено параллельное исследование композиционного ингибитора ИФХАН-92 + KNCS (9 : 1) и сходной с ним по составу смеси – катамин АБ + KNCS (9 : 1).

Методика эксперимента

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в % по массе: C – 0,08; Mn – 0,5; Si – 0,11; P – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08) в 2 М HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, а также смесях HCl + H_3PO_4 и H_2SO_4 + H_3PO_4 при t = 20 и 60°C определяли по потере массы образцов (≥3-х на точку) размером 50 мм × 20 мм × 0,5 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном. Все исследуемые органические ингибиторы в изучаемые среды вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0,24 моль/л.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{ин}$, где k_0 и $k_{ин}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах γ за фоновый принимался раствор кислоты, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) и дистиллированную воду. Растворы кислот, содержащие соли Fe(III), получали реакцией $Fe(OH)_3$, осажденного NaOH (х.ч.) из раствора $FeCl_3$, с избытком соответствующей кислоты. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч.).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В фоновой 2 М HCl (20°C) коррозия стали 08ПС происходит с низкой скоростью k_0 = 2,5 г/(м^2·ч) (рис. 1). Присутствие в ней 0,05 М $FeCl_3$ ускоряет коррозию в 2,0 раза, а 0,10 М $FeCl_3$ – в 3,8 раза. Повышение t растворов HCl до 60°C ускоряет коррозию стали. В фоновой 2 М HCl (60°C) значение k = 67 г/(м^2·ч), а приращение коррозионных потерь вследствие присутствия 0,10 М $FeCl_3$ составляет 22 г/(м^2·ч), что в 3,2 раза выше, чем при 25°C. Все исследованные ингибиторы хорошо замедляют коррозию стали в 2 М HCl (20 и 60°C) в отсутствии $FeCl_3$. Однако наличие в этих средах $FeCl_3$ снижает защиту ингибиторами и может привести к полной её потере. Анализ экспериментальных данных показывает, что в ингибированных растворах HCl, содержащих $FeCl_3$, коррозия стали, вероятнее всего, происходит преимущественно в результате реакции металла с Fe(III).

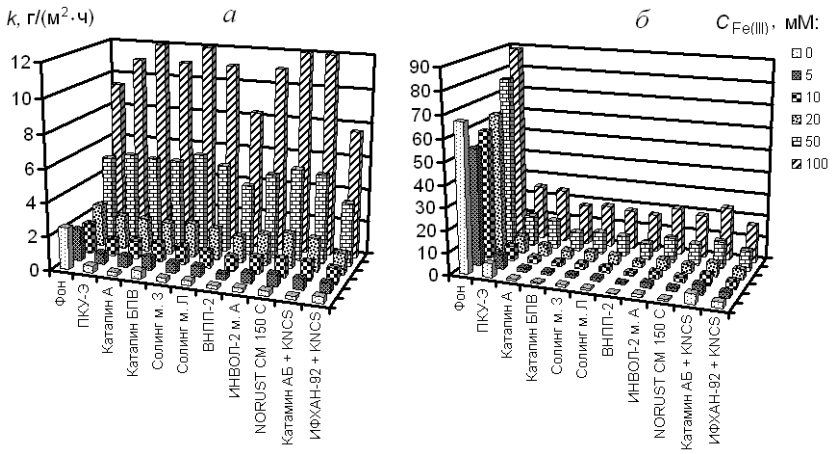


Рисунок 1 – Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей $FeCl_3$, в присутствии 2 г/л ингибитора при 20 (*а*) и 60°С (*б*).

В 2 М H_2SO_4 (20°С) коррозия стали протекает с большей скоростью, чем в 2 М HCl, и составляет 9,8 г/(м^2·ч) (рис. 2). Максимальная добавка 0,05 М $Fe_2(SO_4)_3$ обеспечивает более высокий прирост *k* стали, составляющий 8,2 г/(м^2·ч). В холодной 2 М H_2SO_4, не содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, все исследуемые ингибиторы успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 12-47 раз. Повышение *t* коррозионного процесса в 2 М H_2SO_4 до 60°С увеличивает *k* стали до 172 г/(м^2·ч). Здесь добавка 0,05 М $Fe_2(SO_4)_3$ обеспечивает прирост коррозионных потерь в 32 г/(м^2·ч). В присутствии ПКУ-Э, Солинг м. З, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 C значение $k > 5$ г/(м^2·ч), а в случае катапина А, катапина БПВ, Солинга м. Л, катамина АБ + KNCS, ИФХАН-92 + KNCS замедление коррозии стали хорошее, а $k < 5$ г/(м^2·ч). В растворах H_2SO_4, содержащих исследуемые ингибиторы, добавка $Fe_2(SO_4)_3$ ускоряет коррозию. Несмотря на то, что некоторые из них имеют высокие величины γ, наблюдающиеся потери металла остаются высокими.

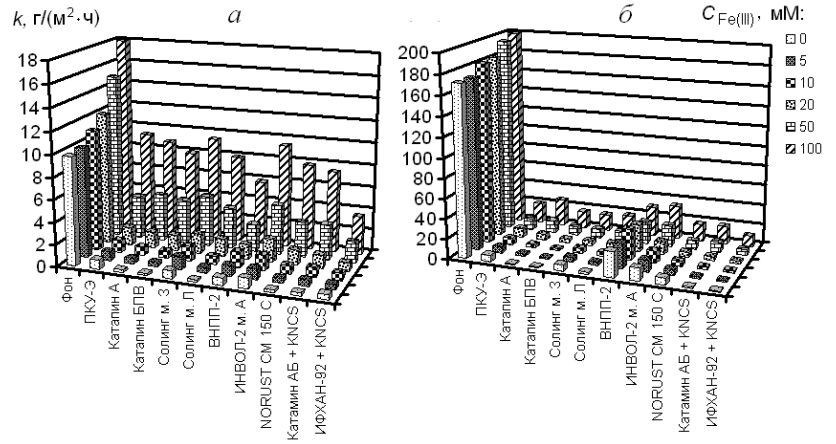


Рисунок 2 – Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М H_2SO_4, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, в присутствии 2 г/л ингибитора при 20 (*а*) и 60°С (*б*).

В сравнении с раствором H_2SO_4, значение *k* стали в 2 М H_3PO_4 (20°С) несколько ниже – 7,8 г/(м^2·ч) (рис. 3). В присутствие 0,10 М $FePO_4$ прирост коррозионных потерь за счет присутствия соли Fe(III) самый низкий для исследуемых кислот и составляет только 20%. В фоновой 2 М H_3PO_4 (60°С), как и следовало ожидать, *k* стали выше и составляет 105 г/(м^2·ч). Присутствие в этой среде $FePO_4$, напротив, даже замедляет коррозию стали. В отличие от других исследуемых ингибиторов в растворах H_3PO_4 композиция ИФХАН-92 + KNCS является единственной, которая эффективно тормозит коррозию стали в присутствии $FePO_4$. Однако для нее этот эффект не наблюдается в HCl и H_2SO_4. Логично предположить, что эффект композиции ИФХАН-92 + KNCS может проявляться в смесях H_3PO_4 с HCl или H_2SO_4. Это позволит существенно удешевить

ингибированные растворы кислот, устойчивые к накоплению солей Fe(III), поскольку цена HCl и H_2SO_4 ниже, чем H_3PO_4.

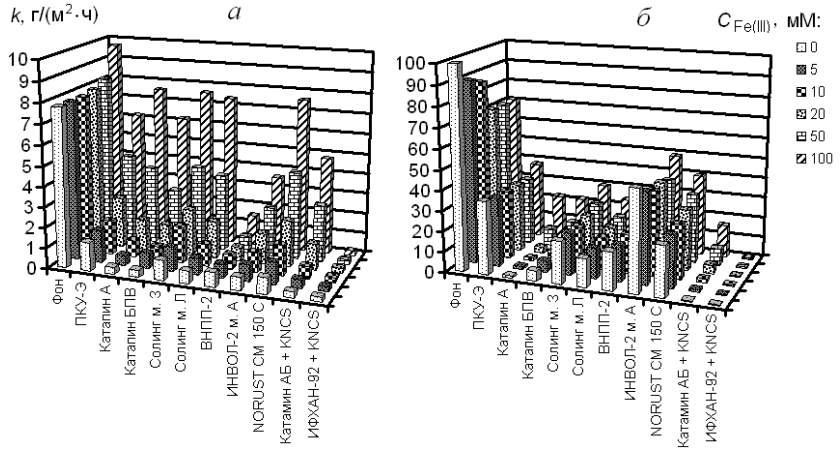


Рисунок 3 – Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М H_3PO_4, содержащей $FePO_4$, в присутствии 2 г/л ингибитора при 20 (*а*) и 60°С (*б*).

Действительно композиция ИФХАН-92 + KNCS (9 : 1) может тормозить коррозию низкоуглеродистой стали не только в растворах самой H_3PO_4, но и ее смесей с H_2SO_4 (рис. 4). При этом добавка уротропина в такую систему улучшает защитный эффект. В случае смеси HCl + H_3PO_4 влияние композиции ИФХАН-92 + KNCS на коррозию не столь выражено, но введение в такую систему уротропина существенно улучшает защиту стали.

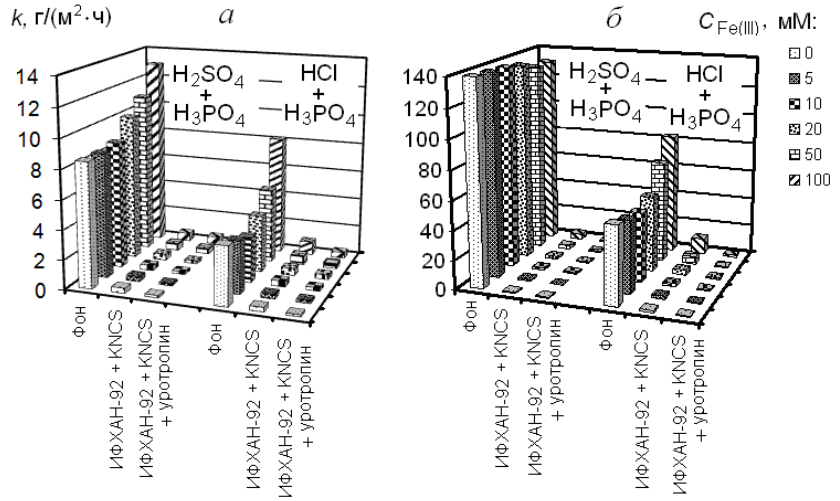


Рисунок 4 – Скорости коррозии стали 08ПС в 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 и 1 М HCl + 1 М H_3PO_4, содержащих соли Fe(III), в присутствии 0,2 г/л ИФХАН-92 + KNCS (9 : 1) и 0,2 г/л ИФХАН-92 + KNCS (9 : 1) + 0,2 М уротропина. *t*, °С: *а* – 20, *б* – 60.

Может показаться, что эффект композиции ИФХАН-92 + KNCS исключительно обусловлен наличием в ее составе KNCS. Такое предположение в корне неверно. Для сравнения исследована смесь катамина АБ с KNCS, которая во многом сходна с нашей композицией, но она даже близко не приближается к ней по эффективности защиты коррозии стали в H_3PO_4, содержащей $FePO_4$. Таким образом, наблюдаемый эффект является результатом наличия в ингибиторной композиции замещенного триазола, во многом обладающего уникальным механизмом торможения коррозии. Важно, что этот ингибитор образует на поверхности металла защитные слои, прочно связанные с металлом [3]. Свой вклад в защитное действие композиции вносит и добавка KNCS. Она ускоряет адсорбцию триазола на поверхности металла [4], а также модифицирует защитный слой ингибитора, формирующийся на стали, включаясь в его состав [3].

Выводы

1. Ни один из 10 исследованных ингибиторов кислотной коррозии не способен обеспечить эффективной защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl и H_2SO_4 в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III).

2. В растворах H_3PO_4 (20 и 60°C), содержащих $FePO_4$, эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ингибитора коррозии только композицию ИФХАН-92 + KNCS.

3. Трехкомпонентная композиция ИФХАН-92 + KNCS + уротропин позволяет защищать сталь в смесях HCl + H_3PO_4 и H_2SO_4 + H_3PO_4 (20 и 60°C), содержащих соли Fe(III). Такие растворы могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальных HCl и H_2SO_4 в случае накопления в них солей Fe(III).

* * *

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, нанокомпозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список использованной литературы

1. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A. , Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I., The Influence of Hexamethylenetetramine on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Mixtures of Sulfurous and Phosphorus Acids Containing Fe(III) by IFKhAN-92 and KNCS Composition. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, V. 54, no. 7, P. 1298-1304. doi: 10.1134/S2070205118070055.

2. Авдеев Я.Г., Киреева О.А., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. Усиление уротропином ингибирования коррозии стали 08ПС композицией ИФХАН-92 с KNCS в смесях HCl и H_3PO_4, содержащих Fe(III). // Коррозия: материалы, защита, 2018, №7, С. 22-28. doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28.

3. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 17-23.

4. Avdeev Ya.G., Luchkin A.Yu., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor From Acidic Phosphate Solution on Low Carbon Steel. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, V. 53, no. 7, P. 1247-1251. doi: 10.1134/S2070205117070048.

References

1. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A. , Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I., The Influence of Hexamethylenetetramine on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Mixtures of Sulfurous and Phosphorus Acids Containing Fe(III) by IFKhAN-92 and KNCS Composition. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, V. 54, no. 7, P. 1298-1304. doi: 10.1134/S2070205118070055.

2. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A. , Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I. Usileniye urotropinom ingibirovaniya korrozii stali 08PS kompozitsiyey IFKHAN-92 s KNCS v smesyakh HCl i H_3PO_4, soderzhashchikh Fe(III). (Increasing by urotropine inhibition of corrosion steel 08PS by composition IFHAN-92 and KNCS in HCl and H3PO4 mixtures, containing Fe (III).). // Korroz.: mater., zashch., 2018, no. 7, 22-28 (in Russian). doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28.

3. Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I., Pronin Yu.E., Kazansky L.P. Zashchita nizkouglerodistoy stali v rastvorakh fosfornoy kisloty ingibitorom IFKhAN-92. Ch. 2 (Protection of mild steel in solutions of phosphoric acid by inhibitor IFKhAN-92. Part 2). // Korroz.: mater., zashch., 2013, no. 6, 17-23 (in Russian).

4. Avdeev Ya.G., Luchkin A.Yu., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor From Acidic Phosphate Solution on Low Carbon Steel. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, V. 53, no. 7, P. 1247-1251. doi: 10.1134/S2070205117070048.

УДК 620.197.3
ББК 34.663

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЦИНКА АЛКИЛФОСФОНАТАМИ И КОМПОЗИЦИЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ
INHIBITION OF ZINC CORROSION BY ALKYLPHOSPHONATES AND COMPOSITIONS ON THEIR BASIS

Сергиенко А.С., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И.
A.S. Sergienko, G.V. Redkina, Yu.I. Kuznetsov

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Исследовано влияние натриевой соли додецилфосфоновой кислоты (C_{12}PNa) и ее композиции с мета-нитробензоатом натрия (м-НБН) и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисиланом (АЭАПТС) на коррозионно-электрохимическое поведение цинка в боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 1 мМ NaCl, и во влажной атмосфере. Усиления пассивирующих свойств C_{12}PNa на цинке возможно добиться введением в его раствор небольших добавок м-НБН или АЭАПТС. Ингибирующее действие композиций на основе C_{12}PNa характеризуется некоторой пороговой концентрацией алкилфосфоната. Показано, что повышение температуры пассивирующего раствора и времени пассивации облегчают формирование защитных слоев композициями C_{12}PNa с м-НБН или АЭАПТС и увеличивают их устойчивость в хлоридсодержащем нейтральном растворе и влажной атмосфере.
Ключевые слова: цинк, пассивация, ингибитор коррозии, алкилфосфонаты.

Abstract. The influence of sodium salts dodecylphosphonic acid (C_{12}PNa) and its composition with sodium meta-nitrobenzoate (м-NBN) and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTS) on corrosion-electrochemical behavior of zinc in borate buffer solution containing 1 mM NaCl (pH 7,4), and in a humid atmosphere. It is possible to enhance the passivating properties of C_{12}PNa on zinc by introducing into it a solution of small additives of м-NBN or AEAPTS. The inhibitory effect of C_{12}PNa-based compositions is characterized by a certain limit concentration of alkylphosphonate. It is shown that an increase in the temperature of the passivating solution and the duration of passivation facilitate the formation of a protective layers by compositions of C_{12}PNa with м-NBN or AEAPTS and increase their stability in a chloride-containing neutral solution and a humid atmosphere.
Keywords: zinc, passivation, corrosion inhibitor, alkylphosphonates.

Высокие экологические и экономические требования к ингибиторам коррозии (ИК) металлов стимулируют поиск эффективных и экологически безопасных ИК цинка и оцинкованной стали. В качестве таких ИК широко известны алкилфосфоновые (АФ) кислоты, наличие в молекулах которых реакционноспособной фосфоновой группы и гидрофобного углеводородного «хвоста» способствует их прочной адсорбции на поверхности многих металлов и их оксидов [1-5]. Пассивирующая способность АФ была исследована, в основном, на стали и алюминии [6-8]. Несмотря на то, что склонность фосфоновых кислот к образованию прочных комплексных соединений с катионами Zn^{2+} давно известна, работ по исследованию их влияния на коррозионно-электрохимическое поведение цинка и его сплавов гораздо меньше. Наряду с исследованиями особенностей ингибирования АФ коррозии различных металлов (влияния природа металла, потенциала, наличия поверхностного оксида, состава раствора, его температуры, времени выдержки металла в растворе и т.д.), в том числе и цинка, перспективными являются работы по оптимизации условий получения фосфонатных (СОМС) и усиления их защитных свойств. Известно [9], что одним из возможных путей повышения ингибирующей эффективности фосфоновых кислот и их комплексов и снижения их минимальной защитной концентрации при защите ими стали является совместное использование с добавками окислителей.

Подщелачивание приэлектродного слоя может приводить к депротонированию фосфоната, вследствие чего возможно образование биядерных комплексов, обладающих высокими константами устойчивости. Конкуренцию в этом растворенному кислороду может составить дополнительный окислитель, который либо восстанавливается со скоростями большими, чем кислород, либо генерирует при восстановлении большее количество гидроксил-анионов на единицу перенесенного заряда. К первому типу окислителей относится *мета*-нитробензоат натрия (*м*-НБН). Этот окислитель, как и некоторые другие органические нитросоединения, является эффективным ИК окислительного типа черных и цветных металлов, при восстановлении которого не образуются оксиды и/или гидроксиды [10]. Например, в [14] продемонстрирован эффект увеличения степени защиты 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФ) в присутствии $NaNO_2$ и нитробензойной кислоты в дистиллированной воде, содержащей 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na_2SO_4 (pH 7,25 ± 0,25) в отношении низкоуглеродистой стали. Наибольший положительный эффект достигается при высоких температурах среды (80 и 90 ^oC). Позже в [15] показано усиление защитного действия цинкового комплекса ОЭДФ небольшими добавками $NaNO_2$ или *м*-НБН в растворе, содержащем 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na_2SO_4 (pH 7,25 ± 0,25) при 20 и 80 ^oC. Исходя из этого, можно предположить, что добавка окислителя окажет положительное влияние и на формирование АФ защитной пленки на цинке в нейтральном водном растворе.

Вторым возможным способом повышения ингибирующей эффективности алкилфосфонатов по отношению к цинку и снижения их концентрации является использование их в смесях с другими ИК, например, силанами. Так, АЭАПТС обладает высокой пасивирующей способностью по отношению к низкоуглеродистой стали и алюминиевым сплавам, а на цинке лишь увеличивает защитные свойства пленок, сформированные карбоксилатными ИК [16]. В [17] показана возможность усиления пассивирующих свойств децилфосфоната натрия на цинке небольшими добавками АЭАПТС.

В связи с этим в данной работе исследовали пассивацию цинка натриевой солью додецилфосфоновой кислоты и ее композициями с м-НБН и АЭАПТС для повышения его коррозионной устойчивости в хлоридсодержащем нейтральном растворе и влажной атмосфере.

Исследования проводили на цинке марки Ц0 (ГОСТ 3640-94) с содержанием Zn - 99,975%, примесей (Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Cd, As) - до 0,025%. В качестве фонового электролита использовали боратный буферный раствор с pH 7,4, содержащий 1 мМ NaCl. В работе использовали два способа оценки защитной способности получаемых пленок: электрохимический и коррозионный.

Результаты исследований показали, что композиции $C_{12}PNa$ с *м*-НБН эффективнее тормозят анодное растворение цинка, чем отдельные ее компоненты в боратном буферном растворе, содержащем 1 мМ NaCl (pH 7,4). $C_{12}PNa$, в различных ингибирующих композициях, по-видимому, является основным компонентом, обеспечивающим пассивное состояние цинка, в то время как *м*-НБН повышает его устойчивость к локальной депассивации (Рис.1). Согласно результатам электрохимических испытаний, представленных на Рис. 2, ингибирующее действие смеси 1 мМ $C_{12}PNa$ с 10 мМ м-НБН, наиболее выражено на свободной от оксидов поверхности при E = -1,1 В. Выдержка естественно-окисленного на воздухе цинка в течение 20 мин в боратном буфере, содержащем 1 мМ $C_{12}PNa$ и 10 мМ м-НБН, также приводит к его пассивации.

Увеличение длительности выдержки цинка в растворе с $C_{12}PNa$ перед снятием анодной поляризационной кривой приводит к увеличению потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$) и разности потенциалов локальной депассивации $\Delta E = E^{ин}_{пт} - E^{фон}_{пт}$, которые определяли из поляризационных кривых в боратном буферном растворе,

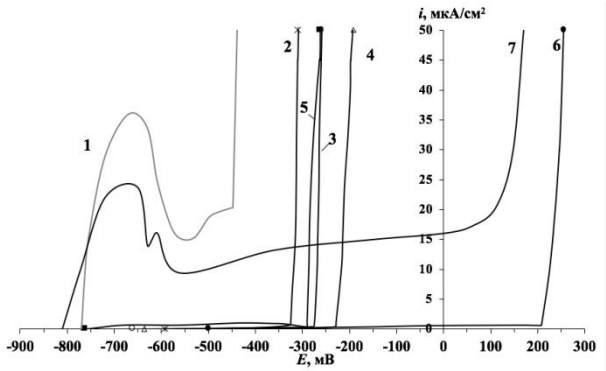


Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 1 мМ NaCl, без (1) и с добавкой ИК (в мМ):2 – 1 $C_{12}PNa$+1 м-НБН; 3 – 1 $C_{12}PNa$+4 м-НБН; 4 – 2,5 $C_{12}PNa$+2,5 м-НБН, 5 – 4 $C_{12}PNa$+1 м-НБН; 6 – 1 $C_{12}PNa$+10 м-НБН; 7 – 0,5 $C_{12}PNa$+10 м-НБН. ИК вводили в раствор при катодной поляризации.

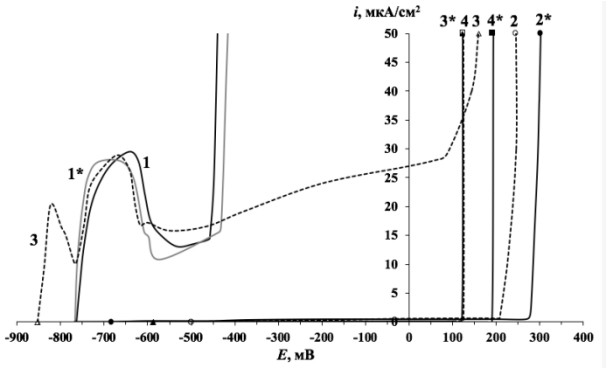


Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем 1 мМ NaCl, без обработки (1, 1*) и после предварительной пассивации в присутствии смеси 1 мМ $C_{12}PNa$ с 10 м-НБН в течение 20 (2 - 4) и 120 (2* - 4*) мин: 1, 2, 2* - при катодной поляризации электрода; 3, 3* - после катодной поляризации электрода; 1*, 4, 4* - естественно-окисленного на воздухе электрода при потенциале разомкнутой цепи.

содержащем NaCl, без ($E^{фон}_{пт}$) и с добавками ингибитора ($E^{ин}_{пт}$). Это свидетельствует о формировании более совершенных пассивных пленок на его поверхности (Табл. 1). Но и в этом случае пассивирующие свойства АФ во многом зависят от исходного состояния поверхности цинка. Исследования показали, что в хлоридсодержащем боратном буфере в случае выдержки в течении 120 мин в присутствии 1 мМ $C_{12}PNa$ при E = -1,1 В или естественно-окисленного на воздухе электрода величина $E_{кор}$ продолжает смещаться в положительную сторону довольно долго. Даже спустя 4 ч экспозиции электрода в растворе с ИК нельзя говорить об установлении постоянной величины $E_{кор}$, при этом $E_{кор}$ увеличивается на 0,24 В. Медленное изменение $E_{кор}$ цинка в присутствии $C_{12}PNa$, по-видимому, обусловлено самоорганизацией защитных слоев на его поверхности.

Таблица 1 – $E_{кор}$ и ΔE на анодных поляризационных кривых, полученных при различных условиях пассивации цинка в боратном буферном растворе, содержащем 1 мМ NaCl и 1 мМ $C_{12}PNa$

Условия пассивации	$\tau_{пас}$	$E_{кор}$, **В**	ΔE, **В**
Введение ИК при катодной поляризации	20	-0,664	0,033
	120	-0,531	0,096
Введение ИК после катодной поляризации	20	-0,843	0,003
	120	-0,807	0,014
Окисленный на воздухе электрод	20	-0,643	-0,045
	120	-0,558	0,060

Как и в случае самого $C_{12}PNa$, независимо от условий пассивации (наличия оксидной пленки и ее состава) более длительная экспозиция цинка в растворе его смеси с *м*-НБН приводит к усилению защитных свойств формирующейся пассивной пленки. Так, наиболее устойчивые к локальному разрушению пассивные пленки образуются в присутствии 1 мМ $C_{12}PNa$ с 10 мМ *м*-НБН при E = -1,1 В и $\tau_{пас}$ = 120 мин: ΔE составляет 0,706 В.

Электрохимические исследования показали, что небольшие добавки АЭАПТС усиливают пассивирующие свойства $C_{12}PNa$ на цинке. Основными факторами, влияющими на защитную способность пленок, формирующихся в присутствии композиции $C_{12}PNa$ с АЭАПТС являются исходное состояние поверхности цинка (наличие воздушно-образованного оксида), состав и концентрация раствора ИК, его температура и время выдержки металла в растворе.

Список использованной литературы

1. Yu .I. Kuznetsov. 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.V. 6. No. 4. P. 44-51
2. M.P. Danahy, M.J. Avaltroni, K.S. Midwood, J.E. Schwarzbauer, J.Schwartz. Self-assembled monolayers of alpha, omega-diphosphonic acids on Ti enable complete or spatially controlled surface derivatization // Langmuir. 2004. V. 20. P. 5333–5337
3. W. Gao. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides, Langmuir. 1996. V. 12. P. 6429-6435.
4. A. Pilbath, L. Nyikos, I. Bertyti, E. Kalman. Zinc corrosion protection with 1,5-diphosphono-pentane // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 3314–3321
5. П.Г. Мингалёв, Г.В. Лисичкин. Химическое модифицирование поверхности оксидных материалов органическими кислотами фосфора (V) и их эфирами. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 541-557
6. I. Felhősi, J. Telegdi, G. Pálinkas, E. Kálmán. Kinetics of self-assembled layer formation on iron // Electrochim. Acta. 2002 V. 47. P. 2335-2340
7. Yu.I. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, A.S. Gorbachev, N.P. Andreeva. Passivation of mild steel by sodium octylphosphonate in neutral aqueous solution. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2017. V.6. No 3. P. 318-332.
8. S. Attavara, M. Diwekara, M.R. Linfordb, M.A. Davisc, S. Blair. Passivation of aluminum with alkyl phosphonic acids for biochip applications // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 7146-7150
9. Ю.И. Кузнецов. Физико-химические аспекты защиты металлов от коррозии нано- и микроразмерными покрытиями // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 11. 6-7
10. И.Л. Розенфельд. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химия, 1977. 352 с.
11. Ю.И. Кузнецов. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах //Успехи химии (73) 200479-93.
12. И.Л. Розенфельд, В.П. Персианцева. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. – 277с.
13. В.И. Персианцева, И.Л. Розенфельд, Н.М. Гавриш. Исследование нитробензоатов аминов в качестве ингибиторов коррозии черных и цветных металлов. 2. Влияние нитробензоатов аминов на кинетику электродных реакция на меди и цинке // Журнал физич. химии. 1968. Т..42. №2, 506-508
14. Ю.И.Кузнецов, В.А. Исаев. О влиянии окислителя на ингибирующее действие оксиэтилидендифосфоновой кислоты // Защита металлов. 1991. Т. 27. 753-759.
15. Г.В. Зинченко. Ингибирование коррозии стали композициями фосфонатов и окислителей. Диссертация диссертации на соискание ученой. степени канд. хим. наук. Москва. 2006.164 с.
16. Семилетов А.М. Пассивация металлов водными растворами солей органических кислот и триалкоксисиланов: Дис. канд. хим. наук: – М., 2016. – 150 с.
17. Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И. Влияние децилфосфоната натрия на пассивацию цинка в нейтральном водном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 6 С. 15-22

УДК 620.193

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
INHIBITOR PROTECTION OF CARBON STEEL IN MODAL STRATUM WATERS IN THE PRESENCE OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBON DIOXIDE

Цыганкова Л.Е., Альшика Н., Али М.К.
L.E.Tsygankova, N. Alshikha, M.K. Ali

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия
G.R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia

Аннотация. Изучена защитная эффективность продукта конденсации жирных кислот таллового масла и полиаминов по отношению к коррозии углеродистой стали Ст3 в имитатах пластовых вод NACE и М1, содержащих добавки сероводорода и углекислого газа. Рассмотрено влияние ингибитора на кинетику электродных реакций. Оценен вклад в суммарный защитный эффект пленки сульфидных продуктов коррозии и ингибитора.
Ключевые слова: ингибитор, защита, сталь, коррозия, сероводород, углекислый газ.

Abstract. The protective efficacy of a condensation product of tall oil fatty acids and polyamines against corrosion of carbon steel St3 in NACE and M1 modal stratum waters containing additives of hydrogen sulfide and carbon dioxide has been studied. The effect of the inhibitor on the kinetics of electrode reactions is considered. The contribution to the total protective effect of the film of sulfide corrosion products and inhibitor is estimated.
Keywords: inhibitor, protection, steel, corrosion, hydrogen sulfide, carbon dioxide.

Введение

Коррозивность пластовых вод в скважинах нефтедобычи часто обусловлена присутствием сероводорода и углекислого газа. Одним из наиболее экономичных методов противокоррозионной защиты металлического обрудования является применение ингибиторов. Постоянно разрабатываются новые составы ингибиторов, ориентированные на использование отечественного сырья и многофункциональное действие. Для исследования их эффективности применяются разнообразные методы. Чаще всего применяются методы гравиметрических коррозионных испытаний и электрохимических поляризационных измерений. В качестве имитатов пластовых вод нефтяных и газовых месторождений используются среда NACE, рекомендуемая Национальной Ассоциацией инженеров-коррозионистов США, и синтетическая пластовая вода Самотлорского нефтяного месторождения (М1). Они различаются по солевому составу и величине водородного показателя. Для первой pH=3,6, для второй – 6. Это различие в pH может существенно изменить природу и концентрацию протонированной формы ингибиторов сероводородной коррозии, которыми часто являются азотсодержащие соединения. Кроме того, кинетика ионизации железа зависит от pH растворов. Концентрация хлорид-ионов в этих средах также весьма различна, а это поверхностно-активные ионы, которые могут существенно влиять на кинетику ионизации металла. Особенности этих сред рассматривались ранее в [1].

В последнее время вызывает интерес концепция универсализма ингибиторов, заключающаяся в том, что ингибитор способен замедлять одновременно несколько видов коррозионного воздействия. Например, при нефтедобыче может рассматриваться подавление сероводородной, углекислотной коррозии, наводороживания металлов, развития сульфатредуцирующих и других видов бактерий и др. [2].

Постоянно разрабатываются новые ингибиторы, представляющие собой продукты конденсации представителей различных классов, претендующие на универсальность. Подобные продукты предлагаются, в частности, отечественной фирмой ЗАО «АМДОР» (г. Санкт-Петербург). В данной работе рассматривается ингибирующая способность продукта, произведенного этой фирмой.

Целью исследования является выяснение ингибирующей способности продукта конденсации жирных кислот таллового масла и полиаминов по отношению к коррозии углеродистой стали Ст3 в имитатах пластовых вод NACE и М1, содержащих добавки сероводорода и углекислого газа.

Методика эксперимента

Исследования проводились на стали Ст3 с составом, масс.%: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni - 0,2; Cu – 0,2, в модельной пластовой воде NACE, рекомендуемой Национальной Ассоциацией инженеров-коррозионистов США, содержащей 5 г/л NaCl и 0,25 г/л CH_3COOH, и М1 состава, г/л: NaCl - 17; $CaCl_2$ - 0,2; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 0,2; $NaHCO_3$ - 0,8. В исследуемые среды вводились добавки H_2S (50-400 мг/л), которые получали непосредственно в рабочем растворе путем введения рассчитанных количеств Na_2S и HCl, соответствующих уравнению:

$$Na_2S + 2HCl = H_2S + 2NaCl$$

Концентрация сероводорода контролировалась йодометрически.

Растворы насыщались CO_2 из баллона высокого давления до 1 избыточной атмосферы. Давление в сосудах контролировали манометрически.

Методика гравиметрических коррозионных испытаний была общепринятой [3]. В опытах с избыточным давлением CO_2 использовались пластмассовые сосуды объемом 1 л, оборудованные герметичными крышками с ниппельными клапанами и держателями для крепления стальных образцов.

После экспозиции электроды протравливались 15 % -ым раствором HCl, содержащим 1 г/л уротропина и 1 г/л KI, после чего промывались водой, высушивались фильтровальной бумагой и обрабатывались мягким ластиком.

Продолжительность опытов составляла сутки. Защитный эффект ингибитора (Z) рассчитывался по формуле:

$$\boldsymbol{Z,\% = 100[(K_0 - K_i)/K_0)],} \qquad (1)$$

где K_0 и K_i – скорость коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворе соответственно.

Поляризационные измерения проведены с использованием потенциостата IPC-Pro (производство ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН) потенциодинамическим методом со скоростью наложения потенциала 0,66 мВ/с.

Исследования мгновенной скорости коррозии стали Ст3 выполнялись с использованием коррозиметра марки «Эксперт-004», работающего на основе метода линейного поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме [4].

В качестве ингибитора исследована композиция продукта конденсации жирных кислот таллового масла и полиаминов в солевой форме в водно-спиртовом растворителе (производитель - ЗАО «АМДОР», г. Санкт-Петербург)

Экспериментальные результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены величины скорости коррозии стали Ст3 в средах NACE и М1, содержащих различные количества сероводорода, и влияние введения CO_2 (1 изб. ат). Скорость коррозии в среде NACE заметно выше, чем в М1, при одинаковых концентрациях сероводорода. Видно, что введение углекислого газа в среду М1 приводит к увеличению скорости коррозии, что, очевидно, связано с подкислением раствора. В среде NACE углекислый газ, наоборот, вызывает уменьшение скорости коррозии, что позволяет рассчитать его защитный эффект, величина которого растет с ростом концентрации сероводорода в растворе. Ранее подобное явление наблюдалось нами в слабокислых растворах HCl (0,005 - 0,01 М), в которых торможение коррозии в присутствии углекислого газа было тем больше, чем выше кислотность среды [5]. Явление было объяснено адсорбцией молекул углекислого газа на поверхности металла. Рост защитного эффекта CO_2 по мере увеличения концентрации H_2S, видимо, связан с конкурентной адсорбцией.

Таблица 1 – Влияние CO_2 на скорость коррозии (К, г/(м^{2}ч) стали в средах М1 и NACE в присутствии сероводорода. Продолжительность эксперимента 24 часа.

C_{H2S} / Среда	**50 мг/л**	**100 мг/л**	**200 мг/л**	**400 мг/л**
NACE	0,2479	0,2083	0,3661	0,7513
NACE + CO_2 Z_{CO2}, %	0,2175 12	0,1147 45	0,2101 43	0,2599 65
М1	0,0848	0,0881	0,1115	0,4219
М1 + CO_2	0,2011	-	-	0,4668

В среде NACE с добавками сероводорода защитный эффект ингибитора имеет тенденцию увеличиваться с ростом C_{H2S} и его концентрации (Таблица 2).

Таблица 2 – Скорость коррозии (К, г/(м^{2}ч, числитель) и величина защитного эффекта (Z,% знаменатель) в среде NACE в присутствии сероводорода и ингибитора.

C_{H2S} / $C_{инг}$	**50 мг/л**	**100 мг/л**	**200 мг/л**	**400 мг/л**
25 мг/л	0,1277/48	0,1101/47	0,2117/42	0,1981/74
50 мг/л	0,0942/62	0,0926/55	0,1075/71	0,1136/85
100 мг/л	0,0744/70	0,0878/58	0,1216/67	0,2273/70
200 мг/л	0,0626/75	0,0393/81	0,0629/81	0,0767/90

В среде NACE с сероводородом и углекислым газом в присутствии ингибитора защитный эффект, в целом, выше, чем в отсутствие CO_2, что, очевидно, связано с суммарным защитным действием углекислого газа и ингибитора (Таблица 3).

Таблица 3 – Скорость коррозии (К, г/(м^{2}ч) (числитель) и величина защитного эффекта (Z,% знаменатель) в среде NACE в присутствии сероводорода, CO_2 (1 изб. ат) и ингибитора. Z рассчитан по отнош к величинам К в отсутствие CO_2.

C_{H2S} / $C_{инг}$	**50 мг/л**	**100 мг/л**	**200 мг/л**	**400 мг/л**
25 мг/л	0,0921/63	0,1056/49	0,0870/76	0,0774/70
50 мг/л	0,0958/61	0,0774/63	0,0874/76	0,1220/84
100 мг/л	0,0688/72	0,0750/64	0,0701/80	0,1413/81
200 мг/л	0,086/65	0,0527/75	0,0681/81	0,0613/92

В таблице 4 приведены величины защитной эффективности этого же ингибитора в среде М1. При концентрации H_2S 50 мг/л величины Z в М1 ниже, чем в NACE. При остальных концентрациях сероводорода только при минимальной $C_{инг}$ велиичны Z в М1 ниже, чем в NACE, при других концентрациях соизмеримы.

В среде М1 с сероводородом и углекислым газом, величина защитного эффекта ингибитора выше, чем в NACE (Таблица 5), что, очевидно, связано с увеличением скорости коррозии в среде М1 в присутствии CO_2.

Анализ поляризационных кривых в сероводородной среде М1 свидетельствует, что при концентрации сероводорода 50 – 200 мг/л присутствие ингибитора вызывает торможение анодной реакции ионизации металла при отсутствии заметного влияния концентрации и ускорение катодного процесса, тем меньшее, чем выше концентрация (Рис. 1). Однако потенциал коррозии при этом смещается в положительном направлении, что говорит о преимущественном влиянии замедления анодной реакции на процесс коррозии.

Таблица 4 – Скорость коррозии (К, г/(м^{2}ч, числитель) и величина защитного эффекта (Z,% знаменатель) в среде М1 в присутствии сероводорода и ингибитора.

C_{H2S} / $C_{инг}$	**50 мг/л**	**100 мг/л**	**200 мг/л**	**400 мг/л**
25 мг/л	0,0648/24	0,0273/69	0,0685/38	0,3080/27
50 мг/л	0,0371/56	0,0213/76	0,0426/62	0,1550/63
100 мг/л	0,0353/58	0,0162/82	0,0189/83	0,0810/81
200 мг/л	0,0273/68	0,0085/90	0,0116/90	0,0430/90

Таблица 5 – Скорость коррозии (К, г/(м^{2}ч) (числитель) и величина защитного эффекта (Z,% знаменатель) ингибитора в среде М1 в присутствии сероводорода и CO_2 (1 изб. ат).

C_{H2S} / $C_{инг}$	**50 мг/л**	**400 мг/л**
25 мг/л	0,0669/67	0,0408/91
50 мг/л	0,0640/68	0,0343/93
100 мг/л	0,0635/68	0,0268/94
200 мг/л	0,0626/69	0,0311/93

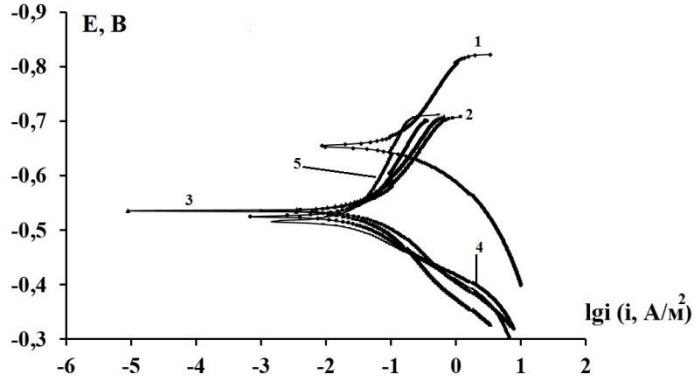


Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые, измеренные на стали в среде М1, содержащей 200 мг/л H_2S и добавки ингибитора, мг/л: 1– 0; 2 - 25; 3 – 50; 4 - 100, 5 – 200.

При увеличении концентрации сероводорода до 400 мг/л исследуемый ингибитор вызывает торможение катодного процесса пропорционально его концентрации при практическом отсутствии влияния на анодную реакцию. Можно полагать, что формирующаяся на поверхности металла при этой концентрации сероводорода сульфидная пленка способствет торможению в присутствии ингибитороа катодного процесса скорее, чем анодного.

Результаты измерения мгновенной скорости коррозии стали методом поляризационного сопротивления в течение суток свидетельствуют о ее снижении как в отсутствие ингибитора, так и в его присутствии (Рис. 2). Это наблюдалось в предыдущих работах [3, 5] и интерпретировано как результат формирования поверхностной защитной пленки продуктов

коррозии, причем в присутствии ингибитора органической природы за один и тот же промежуток времени достигается более низкая скорость коррозии, чем в его отсутствие. Наблюдаемая картина, очевидно, обусловлена совместным влиянием ингибитора и экранирующего слоя продуктов коррозии.

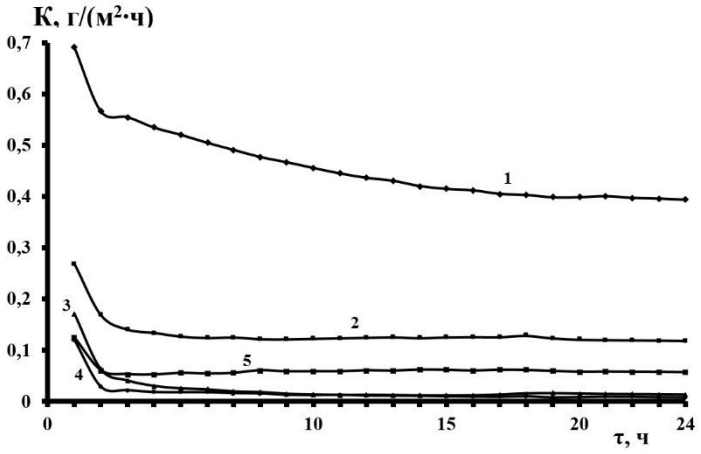


Рисунок 2 – Изменение мгновенной скорости коррозии стали во времени в среде с 200 мг/л сероводорода и ингибитором с концентрацией, мг/л: 1 - 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 200.

Используя подход, описанный в [6], на основании изменения скорости коррозии стали во времени в ингибированном и неингибированном растворах (рис. 2), были рассчитаны вклады пленки сульфидных продуктов коррозии и ингибитора в суммарный защитный эффект (таблица 6), исходя из предположения об их аддитивности:

Таблица 6 – Значения вклада в суммарный защитный эффект (**Z_Σ**) пленки продуктов коррозии $Z_{пл}$ и ингибитора $Z_{инг}$ через сутки в среде М1, насыщенной H_2S.

Добавка H_2S, мг/л	**Концентрация ингибитора, мг/л**	**Величины Z_i**		
		$Z_{пл}$,%	**Z_Σ,%**	**$Z_{инг}$,%**
100	50	63	85	22
	200		96	33
400	50	63	74	11
	100		84	21
	200		79	16

Сравнение Z_Σ (таблица 6) и величины защитного эффекта, рассчитанного по данным суточных гравиметрических испытаний (таблица 4), свидетельствует об удовлетворительной корреляции этих величин. Некоторое их расхождение обусловлено тем, что в первом случае измерялась мгновенная скорость коррозии, во втором – средняя за сутки.

ВЫВОДЫ

1. Введение в раствор CO_2 увеличивает скорость коррозии стали в среде М1+ H_2S и уменьшает в NACE+ H_2S.

2. Защитный эффект ингибитора выше в среде NACE+ H_2S+ CO_2, чем в NACE+ H_2S.

3. В М1 ингибитор замедляет анодную реакцию при концентрации H_2S, равной 50-200 мг/л, и катодную – при C_{H2S} = 400 мг/л. Вклад в суммарный защитный эффект пленки продуктов коррозии превышает вклад ингибитора.

Список использованной литературы

1. Шель Н.В., Стрельникова К.О. Некоторые методические аспекты изучения ингибирования сероводородной коррозии стали//Коррозия: материалы, защита. 2012. № 4. С. 13-19.

2. В.И. Вигдорович. Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель. М.Н. Есина., Л.Г. Князева, А.В. Болдырев, Ю.А. Чирков. Универсальные ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии стали для нефтедобычи серии «ИНКОРГАЗ». Теоретические аспекты, практика использования, новые подходы к оценке эффективности// Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 1 (79). С 26-42.
3. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванищенков С.С., Косьяненко Е.С. Фенольные основания Манниха как ингибиторы коррозии и наводороживания стали в солянокислых средах, содержащих H_2S и CO_2 // Практика противокоррозионной защиты. - 2006. - № 2 (40). - С. 49-60.
4. Ануфриев Н.Г., Атеф Эль-Сайед М. Ускоренный метод оценки коррозивности кислотных растворов по отношению к низкоуглеродистой стали // Коррозия: материалы, защита. - 2010. - №1. - С. 44-48.
5. Синютина С.Е., Лоскутова М.В., Болдырев А.В., Оше Е.К., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Ингибирование коррозии стали в слабокислых растворах HCl, содержащих H_2S и CO_2//Журн. Прикл. Химии. 1997. Т.70.№ 3. С. 430-436.
6. Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - № 2. - С. 17 – 22.

References

1. Shel N.V., Strelnikova K.O. Some methodological aspects of the study of inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel // Corrosion: materials, protection. 2012. No. 4. P. 13-19.
2. V.I. Vigdorovich L.E. Tsygankova, N.V. Shel. M.N. Esina., L.G. Knyazeva, A.V. Boldyrev, Yu.A. Chirkov. Universal inhibitors of the INCORGAZ series against hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of steel for oil production. Theoretical aspects, practice of use, new approaches to the evaluation of efficiency // Practice of corrosion protection. 2016. № 1 (79). C 26-42.
3. Tsygankova L.E., Mozharov A.V., Ivanischenkov S.S., Kosyanenko E.S. Phenolic Mannich bases as inhibitors against corrosion and hydrogenation of steel in hydrochloric acid media containing H_2S and CO_2 // Practice of anticorrosion protection. 2006. № 2 (40). P. 49-60.
4. Anufriev N.G., and Atef El Sayed M. Accelerated method of evaluation of corrosion danger of acid solutions with respect to low-carbon steel// Corrosion: materials, protection. 2010. № 1. P. 44-48.
5. Sinyutina S.E., Loskutova M.V., Boldyrev A.V., Osh EK, Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I. Inhibition of steel corrosion in weakly acidic solutions of HCl containing H_2S and CO_2 // J. Appl. Chemistry 1997. T.70. № 3. S. 430-436.
6.Vigdorovich V.I., and Zakurnaev S.A. Estimation of the contributions of a polysulfide film and inhibitor in the protection of steel against hydrogen sulfide corrosion// Corrosion: materials, protection. 2009. № 2. P. 17-22.

УДК 620.193:621.892

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ПОСРЕДСТВОМ ГИДРОФОБНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ
PROTECTION OF METALS AGAINST CORROSION BY HYDROPHOBIC AND SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

Шель Е.Ю., Шель Н.В.
E.Yu. Shel, N.V. Shel

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)
Tambov State Technical University (Tambov, Russia)

Аннотация. Проанализированы некоторые результаты коррозионных испытаний металлов с супергидрофобным покрытием. Эти исследования, как правило, проведены в нейтральных хлоридных средах. Непосредственно для оценки скорости коррозии металлов в случае исследования защитных свойств супергидрофобных покрытий авторами используется либо метод линейного поляризационного сопротивления, либо экстраполяция линейных тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии и редко используются данные прямых коррозионных испытаний.
Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, сталь, скорость коррозии, электродные реакции.

Abstract. Some results of corrosion testing of metals with superhydrophobic coating are analyzed. These studies are usually conducted in neutral chloride environments. Directly to assess the corrosion rate of metals in the case of studying the protective properties of superhydrophobic coatings, the authors use either the linear polarization resistance method or the extrapolation of linear tafel sections of polarization curves to the corrosion potential and rarely use direct corrosion test data.
Keywords: superhydrophobic coating, steel, corrosion rate, electrode reaction

В обзоре [1] обобщены литературные данные по гидрофобизации и супергидрофобизации поверхностей ряда металлов для повышения их коррозионной стойкости, антиобледенительной способности и препятствия загрязнению. Гидрофобные покрытия повышают угол смачивания поверхности водой до 90-150^{o}, супергидрофобные – до 150-170^{o}, что способствует антикоррозионной защите металлов. Подобные исследования интенсивно проводятся в последнее десятилетие в нашей стране и за рубежом [2-11]. Большинство методов синтеза гидрофобных и супергидрофобных покрытий требует проведения сложных операций и использования специфических органических соединений. Причем такие системы легко повреждаются и загрязняются.

Известно, что присутствие на поверхности металла гидрофобной или супергидрофобной пленки препятствует доступу воды к поверхности, которая необходима для протекания парциальных электродных реакций и процесса коррозии, в целом [1]. Согласно [11], супергидрофобная поверхность твердой фазы отделена от водного раствора воздушной прослойкой, которая препятствует проникновению воды через поры покрытия.

Однако это не мешает исследователям проводить поляризационные измерения на таких поверхностях. Следовательно, там возникает двойной электрический слой (ДЭС). В связи с этим утверждается [11], что гидрофобные и супергидрофобные поверхностные пленки не являются сплошными, а на них имеются участки, где водный раствор контактирует с поверхностью металла. Суммарная доля смоченной поверхности может достигать 10 % и ее величина зависит от качества покрытия. Следует отметить, что предварительная деаэрация рабочего раствора электролита должна резко снижать эффективность защитного слоя за счет резкого стимулирования парциальных электродных реакций в отсутствие границы раздела воздух/твердое корродирующее тело. Этот вывод экспериментально подтвержден авторами [9] при коррозии цинка в 3,5% растворе NaCl. Так, незащищенный цинк, согласно [9], корродирует в аэрированной среде со свойственными ему кинетическими параметрами

парциальных электродных процессов и скоростью саморастворения. Нанесение супергидрофобного покрытия резко снижает скорость процесса при потенциале коррозии. Однако, в деаэрированных растворах цинк с тем же супергидрофобным покрытием растворяется со скоростью, даже большей, чем в отсутствие защитного покрытия. В [12] показано, что плотность тока коррозии незащищенного цинка в 3,5%-ном аэрированном растворе NaCl близка 0,1 А/м^2. В той же деаэрированной среде цинк с супергидрофобным покрытием корродирует со скоростью 0,01 А/м^2, а в аэрированном растворе, когда прослойка воздуха относительно стабильна $i_{кор}$ порядка 10^{-5} А/м^2, т.е. в 1000 раз меньше.

Непосредственно для оценки скорости коррозии металлов в случае исследования защитных свойств супергидрофобных покрытий авторами используется либо метод линейного поляризационного сопротивления, либо экстраполяция линейных тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии и редко используются данные прямых коррозионных испытаний. Не проводится также анализ кинетики анодного и катодного процессов на металлах с супергидрофобными покрытиями.

Рассмотрим некоторые результаты коррозионных испытаний металлов с супергидрофобным покрытием. В [5] на стали Ст3 формировали магнетитовое покрытие (МП) оксидированием в растворе нитрата аммония без и с добавками ИФХАНОКС–8,9А. Параллельно оценивали эффективность оксифосфатного покрытия (ОФП) при нанесении на магнетит или ОФП супергидрофобизаторов MAF–99 ($HCF_2(CF_2)_5HCO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$) или MAF–171 ($HCF_2(CF_2)_5HCO(CH_2)_3Si\ (NHCH_3)_3$). Для формирования поверхностных пленок посредством MAF_i проводилось их сорбционное нанесение из н-$C_{10}H_{22}$. Затем на сформированную пленку MAF_i после ее специальной обработки дополнительно наносили дисперсию наночастиц аэросила. Коррозионные испытания проведены в атмосфере со 100%-ной относительной влажностью или в термовлагокамере с циклированием температуры в интервале 40 – 25^0 С.

Учитывая существенное влияние величины контактного угла на защитную эффективность гидрофобных и супергидрофобных пленок (нанесение частиц аэросила), авторы оценивали кинетику изменения величины θ. На основе проведенных исследований авторами сделаны выводы:

– обработка конверсионных покрытий (КП), сформированных на низкоуглеродистой стали гидрофобизаторами на основе фтороксисиланов, увеличивает краевой угол смачивания, но не позволяет надежно защитить сталь от атмосферной коррозии в условиях 100 %-ной влажности;

– применение супергидрофобизующей обработки КП дает возможность увеличить краевой угол до значений выше 160°, что положительно сказывается на повышении защитной стойкости КП в условиях ускоренных коррозионных испытаний при 100 %-ной относительной влажности;

– наибольшая стойкость при непрерывном контакте с водой характерна для супергидрофобных покрытий, сформированных на МП, полученном оксидированием в растворе нитрата аммония без модифицирующих добавок. В условиях испытаний в камере влажности лучшие результаты получены для супергидрофобных покрытий на стали с МП, сформированным в растворе ИФХАНОКС-9А. Такое композитное покрытие увеличивает защиту стали с 1 до 50 суток.

В [13] рассмотрена защитная эффективность супергидрофобных покрытий на основе метокси – {3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 – пентадекафторооктил)-окси] пропил}-силана, осаждаемого из н-$C_{10}H_{22}$ (1-я серия образцов) на текстурированную поверхность стали (3 %-й раствор NaCl). Зависимость его защитного действия γ как функция времени приведена на рисунке. Результаты получены на образцах 1-й и 2-й серии. В случае покрытий 2-й серии дополнительно наносили аэрозоль аэросила. Видно, что стационарный уровень защиты достигается через 72 ч и продолжается, по крайней мере, 168 ч. При этом $\gamma = K_0/K_п$, где K_0 и $K_п$ – соответственно скорости коррозии незащищенной стали и ее же с супергидрофобным покрытием, составляет величину 23 ± 3.

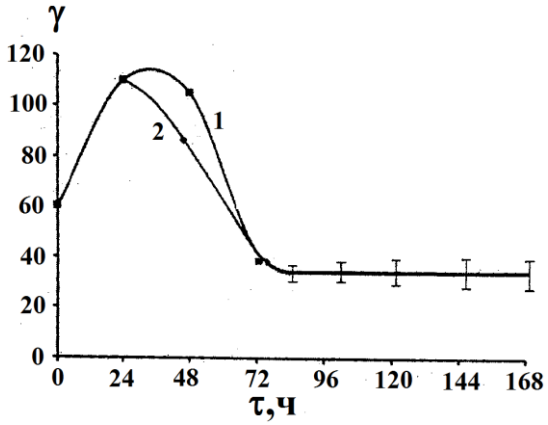


Рисунок – Зависимость защитного действия гидрофобизированного покрытия от продолжительности коррозионного воздействия 0,5 М раствора NaCl: 1 – образцы 1-й серии; *2* – образцы 2-й серии.

В [14] исследовано влияние активности ионов гидроксония на скорость коррозии и кинетику парциальных катодных реакций (параллельное протекание водородной и кислородной деполяризации) и анодной ионизации стали Ст3 с супергидрофобным покрытием MAF в растворах с переменной x M HCl и постоянной (x M HCl + (1-x) M NaCl) ионной силой и величиной x в интервале $5\cdot10^{-4}\ldots10^{-2}$ моль/л. Использованы покрытия 1-й и 2-й серии, как в [13].

Проведенный эксперимент позволил сделать следующие заключения:

- Коррозия углеродистой стали с наноразмерным слоем супергидрофобизатора MAF толщиной 2 – 3 нм протекает с определяющим вкладом в нее смоченной поверхности, на которой защитный слой практически отсутствует.

- В слабокислых растворах HCl в отсутствие постороннего электролита кинетические параметры процесса определяются, прежде всего, активностью ионов гидроксония.

- С ростом продолжительности воздействия коррозионной хлоридной среды независимо от отсутствия или наличия постороннего электролита (постоянства ионной силы раствора) наблюдается торможение катодных реакций, что обусловливает снижение потенциала коррозии.

- Присутствие поверхностной пленки супергидрофобизатора на участках, примыкающих к элементам смоченной поверхности, выражается в наличии положительный величины порядка анодной реакции по ионам водорода.

- В связи с отсутствием ДЭС на участках, блокированных воздушной прослойкой и пленкой супергидрофобизатора, невозможно протекание электродных реакций. В первые 48-72 ч воздействия среды, видимо, происходит некоторая перестройка структуры смоченной поверхностной оксидной пленки, что выражается в соотношении скоростей парциальных электродных реакций и за счет этого в снижении $E_{кор}$ во времени.

С тем же типом гидрофобного покрытия на Ст3 стальном электроде, что и в [14], в [15] исследованы кинетические закономерности реакции катодного восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации стали в разбавленных растворах хлористого натрия с pH = 5,8. Изучено влияние концентрации анионов хлора ($5\cdot10^{-4} – 10^{-2}$ моль/л) с учетом реальных коэффициентов активности отдельных ионов, продолжительности воздействия среды (0,25 - 144 ч.) на супергидрофобное покрытие.

Проведенные исследования показали, что супергидрофобизация поверхности стали обусловливает значительное изменение во времени кинетических параметров парциальных электродных реакций в разбавленных хлоридных растворах. Стационарное состояние достигается только через 120 ч, независимо от способа нанесения супергидрофобизатора.

При достижении стационарного состояния потенциалы коррозии стали, корродирующей в активном состоянии, принимают весьма отрицательные значения (-0,550 ─ -0,580 В) за счет торможения катодной реакции.

Протекание анодной реакции облегчается и скорость коррозии стали в текущие моменты времени и при достижении стационарного состояния возрастает с повышением концентрации ионов хлора ($1,0 \le dlgi_a/dlga_{Cl^-} \le 2$; $1,0 \le dlgi_{кор} \le 1,3$), что также указывает, на участие анионов галогена в анодном процессе.

В целом, влияние концентрации ионов хлора на кинетику электродных процессов

на стали с негидрофобизированной и супергидрофобизированной поверхностью качественно сходно, что подтверждает протекание растворения металла преимущественно на участках со смоченной поверхностью.

В целом, защитная эффективность супергидрофобных покрытий при коррозии металлов зависит не только от их качества, которое определяется, прежде всего, долей площади поверхности нарушенной воздушной прослойки, т.е. долей смоченной поверхности, но и способностью жидкой фазы вытеснять воздушную прослойку, создавая границу Ж/Т. Очевидно, что кинетика этого процесса существенно зависит от времени и природы присутствующих фаз: металлической, жидкой (коррозионная среда) и супергидрофобной пленки.

Исследования выполнены при поддержке РНФ, проект № 18-16-00006

Список использованной литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Шель Е.Ю., Урядников А.А., Скрыпникова Е.А. Супергидрофобизация металлических поверхностей и пути ее практического использования. Обзор// Коррозия: материалы, защита. 2017. №7. С. 1–13.
2. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применения // Успехи химии. 2008. Т. 17. № 7. С. 619 – 638.
3. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б., Анализ смачивания как эффективный метод изменения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. С. 27-36.
4. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K., Corrosion resistance of composite coating on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers, Corr. Sci. 2012. V. 55. P. 238-245.
5. Алпысбаева Д.А., Вершок Д.Б., Емельяненко А.М., Батищев О.В., Кузнецов Ю.И., Бойнович Л.Б. Супергидрофобизация низкоуглеродистой стали с конверсионными покрытиями // Коррозия: материалы и защита . 2013. № 8. С. 42-47.
6. Wang J.P., Zhang D., Qiu R., Hou B.R., Super- hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier// Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 2080-2086
7. Ejenstam L., Ovaskaienen L., Rodriguez- Meizoso I,.Wagberg L., Pan J., Serin A., Claesson P.M., The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example // J. Colloid and Interface Science, 2013. V. 412. P. 56-64.
8. Yu D., Tian J., Dai J., Wang X.. Corrosion resistance of three – layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in sea water // Electrochim. Acta. 2013. V. 55. P. 409– 419.
9. Qiu R., Zhang D., Wang P., Superhydrophobic- carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition // Corr. Sci. 2013. V. 66. P. 350-359.
10. Huang Y., Sarkar D.K., Gollant D., Chen X.G. Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surface fabricated by one – step electrochemical modification process // Applied Surface Science. 2013. V. 282. P. 689-694.
11. Qu J., Liu M., Li W., Xue M., Li C. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ti alloys in NaCl solutions// Applied Surface Science . 2012. V. 258 P. 4724-4728.
12. Zhang B., Lu S., Xu W., Cheng Y. Controllable wettability and morphology of electrodeposited surfaces of zinc substrates // Applied Surface Science 2016. V. 360. pp. 904 – 914.
13. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Князева Л.Г., Таныгина Е.Д. Влияние нанокомпозитного супергидрофобного покрытия на коррозию и кинетику электродных процессов на стали в 0,5 М растворе NaCl // Коррозия: материалы, защита. 2016. №7. С. 12 – 18.
14. Вигдорович В.И., Шель Е.Ю., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Урядников А.А. Влияние концентрации ионов водорода на кинетику парциальных электродных реакций на стали с супергидрофобизированной поверхностью в кислых хлоридных средах// Коррозия: материалы, защита. 2017. № 4. С.1-11.
15. Вигдорович В.И., Шель Е.Ю., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Урядников А.А. Влияние концентрации ионов хлора на кинетические закономерности парциальных электродных реакций на углеродистой стали с супергидрофобной поверхностью// Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С.11-17.

References

1. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Shel E.Yu., Uryadnikov A.A., Skrypnikova E.A. Superhydrophobization of metal surfaces and ways of its practical use. Review // Corrosion: materials, protection. 2017. №7. Pp. 1–13.
2. Boynovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coating principles: creations, properties, applications // Chemistry Advances. 2008. V. 17. No. 7. P. 619-638.
3. Emelyanenko AM, Boynovich LB, Wetting analysis as an effective method of changes in the characteristics of coatings, surfaces and processes occurring on them//Factory laboratory. Diagnostics of materials. 2010. T. 76. p. 27-36.
4. Boynovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K., Corrosion resistance of composite coating on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers, Corr. Sci. 2012. V. 55. P. 238-245.
5. Alpysbaeva D.A., Vershok D.B., Emelianenko A.M., Batishchev O.V., Kuznetsov Yu.I., Boynovich L.B. Superhydrophobization of low carbon steel with conversion coatings // Corrosion: materials and protection. 2013. No. 8. P. 42-47
6.Wang J.P., Zhang D., Qiu R., Hou B.R., Super- hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier// Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 2080-2086
7.Ejenstam L., Ovaskaienen L., Rodriguez- Meizoso I,.Wagberg L., Pan J., Serin A., Claesson P.M., The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example // J. Colloid and Interface Science, 2013. V. 412. P. 56-64.
8.Yu D., Tian J., Dai J., Wang X.. Corrosion resistance of three – layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in sea water // Electrochim. Acta. 2013. V. 55. P. 409– 419.
9.Qiu R., Zhang D., Wang P., Superhydrophobic- carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition // Corr. Sci. 2013. V. 66. P. 350-359.
10.Huang Y., Sarkar D.K., Gollant D., Chen X.G. Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surface fabricated by one – step electrochemical modification process // Applied Surface Science. 2013. V. 282. P. 689-694.
11.Qu J., Liu M., Li W., Xue M., Li C. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ti alloys in NaCl solutions// Applied Surface Science . 2012. V. 258 P. 4724-4728.
12.Zhang B., Lu S., Xu W., Cheng Y. Controllable wettability and morphology of electrodeposited surfaces of zinc substrates // Applied Surface Science 2016. V. 360. pp. 904 – 914.
13. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Uryadnikov A.A., Knyazeva L.G., Tanygina E.D. Effect of nanocomposite superhydrophobic coating on corrosion and kinetics of electrode processes on steel in 0.5 M NaCl solution // Corrosion: materials, protection. 2016. №7. P. 12 - 18.
14. Vigdorovich V.I., Shel E.Yu., Tsygankova L.E., Shel N.V., Uryadnikov A.A. Influence of hydrogen ion concentrations on the kinetics of partial electrode reactions on steel with a superhydrophobized surface in acid chloride media // Corrosion: materials, protection. 2017. No. 4. C.1-11.
15. Vigdorovich V.I., Shel E.Yu., Tsygankova L.E., Shel N.V., Uryadnikov A.A. Influence of concentrations of chlorine ions on the kinetic regularities of partial electrode reactions on carbon steel with a superhydrophobic surface // Corrosion: materials, protection. 2017. No. 6. P.11-17.

УДК 620.193

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И МЕДИ ОТ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЯМИ НА МАСЛЯНОЙ ОСНОВЕ В АТМОСФЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ SO_2.
PROTECTION OF CARBON STEEL AND COPPER AGAINST CORROSION BY COATINGS ON OIL BASE IN ATMOSPHERE, CONTAINING SO_2.

Шель Н.В.
N.V. Shel

Тамбовский государственный технический университет, (Россия, г. Тамбов)
Tambov State Technical University (Tambov, Russia)

Аннотация. Изучена защитная эффективность композиций на базе отработанных масел и продуктов их очистки при коррозии стали и меди в атмосфере, содержащей SO_2 (0,2 - 10,0 об.%). Исследовано влияние защитных составов на кинетику парциальных электродных реакций.
Ключевые слова: Сталь, медь, оксид серы, коррозия, покрытие.

Abstract. Protection efficiency of the compositions on base of waste oils and the products of their purification has been studied against steel and copper corrosion in atmosphere containing SO_2 (0.2-10.0 vol.%). Influence of the protective compositions on the partial electrode reactions kinetics has been investigated.
Keywords: steel, copper, sulfer oxide, corrosion, coating.

Введение

Атмосферная коррозия металлов существенно возрастает в присутствии в воздухе микропримесей SO_2 [1-3]. Особенно большое влияние оказывает многократный рост концентрации оксида серы (IV) в атмосферах промышленных производств, использующих его как реагент, или выбрасывающих в качестве отхода производства. Рост коррозионной агрессивности подобных атмосфер по отношению к незащищенным металлам обусловлен непосредственным действием SO_2, как эффективного катодного деполяризатора [1, 2]. Его влияние на кинетику анодной реакции значительно слабее, причем последняя в подобных условиях не контролирует скорости коррозии металлов. Тем не менее, значительное торможение ионизации металла может подавить процесс их коррозионного разрушения. Поэтому эффективными в условиях воздействия SO_2 - содержащих атмосфер могут быть защитные покрытия, замедляющие как скорость катодной реакции, контролирующей процесс атмосферной коррозии незащищенных металлов вообще и сталей, в частности, так и материалы, резко тормозящие процесс анодной ионизации.

В [4, 5] изучена защитная эффективность составов на базе ряда масел, с ингибирующими наполнителями ТВК-1 и ИФХАН-29А [4] и пушечной смазки ПВК [5] при коррозии стали [4] и меди [5] в атмосферах, содержащих повышенное равновесное количество SO_2 ($1{,}1\cdot10^{-5}$ – 5,48 об.%). Рассмотрена кинетика парциальных электродных реакций на стали Ст3 [6, 7] и меди М-1 [7, 8] под тонкими масляными пленками, влагопроницаемость защитных составов в SO_2-содержащей атмосфере при различной относительной влажности воздуха [9, 10].

Целью настоящей работы является оценка защитной эффективности составов на базе отработанного моторного (ММО) и его же осветленного ($ММО_{осв}$) масел, модифицированных продуктами собственной очистки (ПООМ), в атмосфере с SO_2.

Методика эксперимента

Технологические аспекты очистки отработанных масел рассмотрены в [11,12], состав продуктов очистки отработанных масел (ПООМ) - в [11], влияние тонких пленок таких композиций с ПООМ на кинетику парциальных электродных реакций на стали в хлоридных средах - в [13]. В настоящей работе в качестве растворителя – основы (РО) использованы отработанное моторное (ММО) и оно же, осветленное карбамидом [11, 13] ($ММО_{осв.}$) масла.

В качестве ингибирующей присадки использованы ПООМ (20-100 масс.%). Их основу составляют нейтральные масла (до 38%, здесь и далее процент по массе), асфальтены (до 19%) и асфальтогеновые кислоты (до 26%). Остаточное содержание карбамида в ПООМ порядка 0,5%.

Коррозионные испытания проведены на образцах стали Ст3 и меди размером 30·25·3 мм, которые шлифовали до 6-го класса чистоты, обезжиривали ацетоном, взвешивали (с точностью $5 \cdot 10^{-5}$г) и погружали в ванну консервации с исследуемым защитным составом (до 2 минут). Затем их извлекали из нее и оставляли на сутки в воздухе в вертикально подвешенном состоянии для стока избытка защитной композиции и формирования стационарной пленки. Ее толщину оценивали гравиметрически в предположении одинаковой толщины по всей защищаемой поверхности. Затем образцы переносили в эксикаторы и крепили на полиэтиленовых нитях. В них задавалась 100%-ная относительная влажность (дистиллированная вода) и другие необходимые условия эксперимента. После его проведения с образцов растворителем снимали защитный состав и протравливали в ингибированном (5 г/л уротропина и 1 г/л KI) 18%-ном растворе HCl. При оценке потери массы учитывали данные холостых экспериментов. Величину защитного эффекта Z рассчитывали по формуле

$$Z,\% = 100[(K_0 - K_и)]/K_0 ,$$

где K_0 и $K_и$ – соответственно скорости коррозии стали без покрытия и с ним.

Стационарные поляризационные потенциостатические измерения в 0,5 М растворе NaCl проводились в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенными анодным и катодным пространствами при комнатной температуре. Вспомогательный электрод – гладкая платина, сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Рабочий электрод с площадью видимой поверхности 0,5 $см^2$ армировали в оправку из эпоксидной смолы ЭД-6 с отвердителем полиэтиленполиамином, полировали, обезжиривали ацетоном, сушили и покрывали масляной пленкой с заданной концентрацией ПООМ толщиной 15…20 мкм. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш. Атмосфера сернистого газа создавалась путем введения концентрированного H_2SO_4 в сухой сульфит натрия в емкости для синтеза. Схема установки и особенности ее работы приведены в [14].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Особенность проводимых исследований заключается в том, что, помимо исходного содержания SO_2 в воздухе, равновесная концентрация ионов водорода, сернистой кислоты и продуктов ее электролитической диссоциации зависит от соотношения объемов газовой ($V_г$) и жидкой ($V_ж$) фаз. В качестве примера в таблице 1 приведена зависимость pH исходного раствора NaCl от соотношения $V_г/ V_ж$ и исходной концентрации оксида серы (IV) в газовой фазе ($C_{SO2,исх}$).

Таблица 1 – Зависимость pH 0,5 М раствора NaCl от исходной концентрации SO_2 в газовой фазе и отношения $V_г/ V_ж$ при 20°С.

$C_{SO2,исх}$, об.%	pH при $V_г/ V_ж$			
	75	180	9100	91000
$1*10^{-2}$	3,5	3,2	2,8	2,8
$5*10^{-2}$	2,9	2,7	2,4	2,4
$1*10^{-1}$	2,7	2,4	2,3	2,3
$5*10^{-1}$	2,1	2,0	1,9	1,9
1,0	2,0	1,9	1,8	1,8
3,0	1,7	1,6	1,5	1,5
10,0	1,4	1,3	1,3	1,3

Таким образом, с изменением концентрации SO_2 как микропримеси в воздухе на кинетику катодной и анодной реакций могут влиять не только деполяризующее действие H_2SO_3 и продуктов ее диссоциации, но и различия в величине кислотности среды.

В условиях коррозионных экспериментов, результаты которых изложены в данной статье, отношение $V_г/ V_ж$ составляло 75. Соответствующие равновесные концентрации сернистой кислоты и продуктов ее электролитической диссоциации как функция $C_{SO2,исх}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость равновесных концентраций SO_2 в газовой фазе H_2SO_3 и HSO_3^- в растворе от $C_{SO2,исх}$ при 20°С и $V_г/ V_ж = 75$ (20°С).

$C_{SO2,исх}$, об.%	$C_{SO2,г,равн.}$, об.%	C_{HSO3^-}, моль/л	C_{H2SO3}, моль/л
1,0	0,40	0,011	0,007
3,0	1,46	0,021	0,026
5,0	2,58	0,028	0,045
10,0	5,48	0,040	0,096

Концентрация ПООМ в маслах оказывает существенное влияние на защитную способность композиции при коррозии стали и меди в высокоминерализованном хлоридном растворе как в отсутствие оксида серы (IV) в газовой фазе, так и, что особенно важно, в его присутствии (таблицы 3 и 4).

Таблица 3 – Влияние концентрации ПООМ в масляной пленке на ее толщину h, мкм и защитный эффект Z, % композиций на основе ММО (числитель) и $ММО_{осв}$ (знаменатель) при коррозии стали в SO_2-содержащей атмосфере при 100%-ной относительной влажности.

$C_{SO2,равн}$, об.%	$C_{ПООМ}$ в защитной пленке						
	K_0^*, г/м^{2}ч	20		40		100	
		h	Z	h	Z	h	Z
Отсутствует	0,020	35/25	86/93	60/57	95/96	200	98
0,1	0,021	35/25	93/94	60/57	95/97	200	98
1,0	0,035	35/25	85/96	60/57	95/97	204	98
5,0	0,065	35/25	63/78	60/57	70/80	205	83
10	0,110	35/25	58/60	60/57	61/68	205	80

* Скорость коррозии в отсутствие защитной пленки.

Таблица 4 – Влияние концентрации ПООМ в масляной пленке на ее толщину h, мкм и защитный эффект Z, % композиций на основе ММО (числитель) и $ММО_{осв}$ (знаменатель) при коррозии меди в SO_2-содержащей атмосфере при 100%-ной относительной влажности.

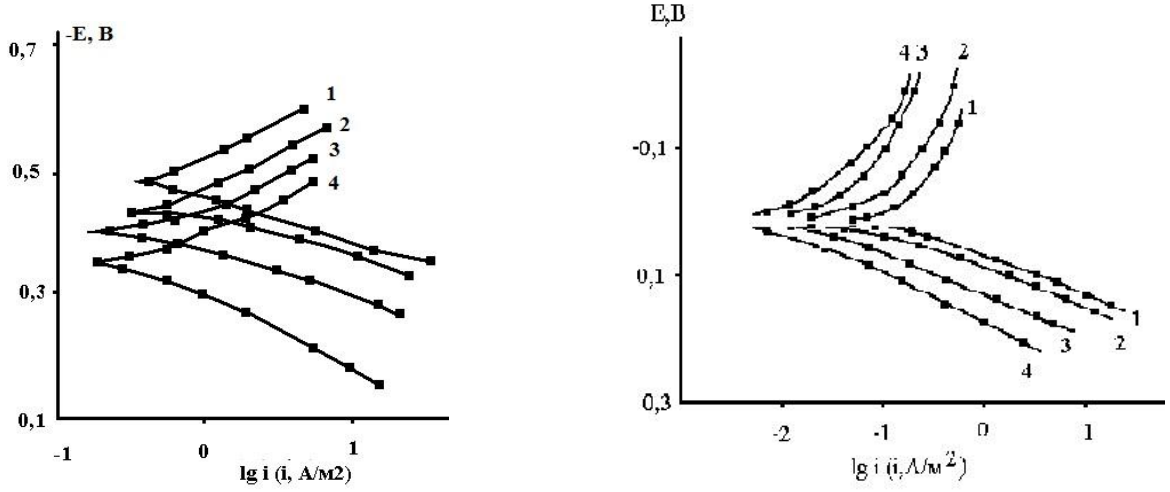
$C_{SO2,равн}$, об.%	$C_{ПООМ}$ в защитной пленке						
	K_0^*, г/м^{2}ч	20		40		100	
		h	Z	h	Z	h	Z
Отсутствует	0,028	30/20	72/80	50/43	83/89	180	92
0,1	0,024	30/21	52/70	49/43	61/77	180	82
1,0	0,028	30/21	59/74	49/43	69/77	180	81
5,0	0,031	30/21	57/64	49/43	64/71	180	77
10	0,034	30/21	64/68	49/43	70/75	180	81

* Скорость коррозии в отсутствие защитной пленки.

Нанесение защитной пленки, содержащей ПООМ, при $C_{SO2,равн}$= 1 об.%, замедляет анодный процесс на стали, и повышает скорость катодной реакции (Рис. 1а), на меди замедляются обе электродные реакции (рис. 1б). Причем, качественно картина остается идентичной при замене ММО в качестве растворителя-основы на $ММО_{осв}$. Наибольшие эффекты наблюдаются при использовании в качестве защитной композиции ПООМ без растворителя (рис.1).

Параллельно с ростом содержания ПООМ в масле повышается толщина барьерных пленок и вязкость составов. Протяженные линейные участки анодных и катодных поляризационных кривых в полулогарифмических координатах указывают на отсутствие заметной величины омической составляющей потенциала. Таким образом, рост защитной

эффективности композиции с увеличением концентрации ПООМ в РО нельзя объяснить барьерными свойствами масляной пленки.



а б

Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали Ст3 (а) и меди (б), защищенных композицией на основе ММО, содержащей ПООМ, в 0,5 М растворе NaCl при равновесной концентрации SO_2 в газовой фазе 1об.%. $C_{ПООМ}$, %: 1-отсутствует, 2-20, 3-40, 4-100.

Отсутствие существенной величины $E_{ом}$ указывает на высокую электрическую проводимость масляных пленок с диэлектрической проницаемостью порядка 2. В таких условиях невозможна электролитическая диссоциация NaCl и H_2SO_3, обусловливающая электропроводность поверхностной пленки. Более того, в силу ничтожной растворимости воды в углеводородных фазах, ее подвод к металлической поверхности должен быть практически прекращен с одновременным резким уменьшением скорости коррозии. Однако характер поляризационных кривых показывает (рис.1), что парциальные электродные реакции протекают в полном соответствии с требованиями электрохимической кинетики, подтверждаемыми наличием линейных тафелевских участков. Это свидетельствует о том, что масляные пленки достаточно влагопроницаемы, т.к. вода является реагентом анодной и катодной реакций.

В.И. Вигдорович поставил ряд экспериментов, дающих основание полагать, что масляные пленки пронизаны несплошностями в виде каналов, которые обусловливают практически беспрепятственно подвод воды и других компонентов растворов к корродирующей поверхности [15]. При движении ассоциатов воды, гидратированных ионов и громоздких молекул ингибиторов, они оказывают расклинивающее действие, которое позволяет расширять несплошности на пути продвижения.. Вопросы, связанные с пористостью углеводородных фаз, в литературе практически не рассматривались. Но они достаточно детально изучены на твердых пористых телах, которые, вероятно, отличаются от мягких масляных систем способностью противодействовать расклинивающему действию проникающих в них громоздких частиц.

Выводы.

1. Составы на основе отработанных масел и продуктов их очистки позволяют снизить скорость коррозии стали и меди в воздушной атмосфере, содержащей до 1 об.% SO_2, на 95-97 и 69-77% соответственно. Повышение равновесного содержания SO_2 в атмосфере на порядок лишь незначительно снижает защитное действие подобных композиций.

2. Наличие и рост $C_{ПООМ}$ в масляной композиции ускоряет катодную реакцию и замедляет анодную на стали при смещении потенциала коррозии в положительную сторону и, практически, в равной мере затормаживает обе парциальные электродные реакции на меди, в силу чего потенциал коррозии меди в 0,5 М растворе NaCl, равновесном с SO_2 – содержащей газовой фазой, не меняется.

3. Характер поляризационных кривых показывает, что парциальные электродные реакции протекают под масляными пленками в полном соответствии с требованиями электрохимической кинетики, подтверждаемыми наличием линейных тафелевских участков.

Список использованной литературы

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов. М.: Издательство АН СССР. 1959. 592с.
2. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Издательство АН СССР. 1960. 372с.
3. Осетров А. Ю., Четырина О. Г., Шель Н. В. Применение ингибированных масляных композиций в целях защиты от коррозии металлических изделий в атмосфере, содержащей SO_2. // Вестник Тамбовского технического университета. 2009. Т.15. № 3. С. 843 - 854.
4. Осетров А.Ю. Защита от коррозии стали ингибированными составами на базе товарных и отработавших масел в атмосфере, содержащей SO_2. Дисс…кандидата химических наук. Тамбов. 2008. 160с.
5. Четырина О.Г. Защита меди и латуни в SO_2-содержащей атмосфере ингибированными масляными композициями, содержащими пушечную смазку. Дисс…кандидата химических наук. Тамбов. 2009. 172с.
6. Шель Н. В., Осетров А. Ю. Кинетика электродных процессов на углеродистой стали под пленками композиций трансформаторного масла и ТВК-1 в растворе NaCl, насыщенном SO_2. // Практика противокоррозионной защиты. 2006. № 4(42). С. 42 - 49.
7. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Таныгина Е. Д., Бернацкий П. Н., Румянцев Ф. А. Кинетика электродных реакций на стали Ст3, покрытой масляными пленками, в хлоридных растворах.// Коррозия: материалы, защита. 2004. № 2. С. 33 - 40.
8. Четырина О. Г., Шель Н. В. Влияние SO_2 на электрохимическое поведение меди под пленками масляных композиций в водном растворе NaCl. // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 2(52). С. 68 - 71.
9. Шель Н. В., Орехова Н. В., Вервекин А. С., Зарапина И. В., Осетров А. Ю. Влагопроницаемость масляных композиций, содержащих ИФХАН-29А. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 8. С. 30 - 34.
10. Шель Н. В., Четырина О. Г. Влагопроницаемость масляных пленок в присутствии сернистого газа в воздушной атмосфере. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. // 2009. Т.15. № 1. С. 170 - 177.
11. Прохоренков В. Д., Князева Л. Г., Петрашев А. И., Вигдорович В. И., Епифанцев С. С. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами их очистки. Сообщение 1. Оценка физико-химических свойств остаточных продуктов очистки и регенерации отработанных моторных масел. // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4(38). С. 39 - 55.
12. Князева Л. Г., Вигдорович В. И., Петрашев А. И., Прохоренков В. Д. Технологические аспекты получения и применения антикоррозионных покрытий на базе продуктов очистки отработавших моторных масел.// Коррозия: материалы, защита. 2010. № 12. С. 1-7.
13. 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. 49 - 55.
14. Шель Н. В., Осетров А. Ю., Вервекин А. С., Шель Е. Ю., Вигдорович В. И. Кинетика электродных процессов на углеродистой стали под пленками композиций индустриального масла и ТВК-1 в растворе NaCl, насыщенном SO_2. // Практика противокоррозионной защиты. 2006. № 4(42). С. 42 - 49.
15. 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.

References

1. Tomashov N.D. The theory of corrosion and protection of metals. M .: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR. 1959. 592c.
2. Rosenfeld I.L. Atmospheric corrosion of metals. M .: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR. 1960. 372c.

3. A. Yu. Osetrov, O. G. Chetyrina, N. V. Shel. Use of inhibited oil compositions in order to protect metal products against corrosion in an atmosphere containing SO2. // Bulletin of the Tambov Technical University. 2009. T.15. № 3. S. 843 - 854.
4. Osetrov A. Yu. Steel protection against corrosion by inhibited formulations based on commercial and used oils in an atmosphere containing SO_2. Diss ... Candidate of Chemical Sciences. Tambov. 2008. 160s.
5. Chetyrina O.G. Protection of copper and brass in a SO2-containing atmosphere with inhibited oil compositions containing gun grease. Diss ... Candidate of Chemical Sciences. Tambov. 2009. 172c.
6. Shel N.V., Osetrov A.Yu. Kinetics of electrode processes on carbon steel under films of transformer oil compositions and TVK-1 in a solution of NaCl saturated with SO_2. // Practice of anticorrosion protection. 2006. № 4 (42). Pp. 42-49.
7. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Tanygina E.D., Bernatsky P.N., Rumyantsev F.A. Kinetics of electrode reactions on St3 steel coated with oil films in chloride solutions. //Corrosion: materials, protection. 2004. № 2. P. 33 - 40.
8. Chetyrina O.G., Shel N.V.. The Effect of SO_2 on the Electrochemical Behavior of Copper Under Films of Oil Compositions in an NaCl Aqueous Solution. // Practice of anticorrosion protection. 2009. № 2 (52). Pp. 68 - 71.
9. Shel N.V., Orekhova N.V., Vervekin A.S., Zarapina I.V., Osetrov A.Yu. Water permeability of oil compositions containing IFHAN-29A. // Corrosion: materials, protection. 2004. № 8. P. 30 - 34.
10. Shel N.V., Chetyrina O. G. The moisture permeability of oil films in the presence of sulfur dioxide in an air atmosphere. // Bulletin of the Tambov State Technical University. 2009. T. 15. № 1. P. 170 - 177.
11. Prokhorenkov V.D., Knyazeva L.G., Petrashev A.I., Vigdorovich V.I., Epifantsev S.S. Protection against atmospheric corrosion with waste oils, inhibited by products of their purification. Part 1. Evaluation of the physico-chemical properties of residual products of purification and regeneration of used motor oils. // Practice of anticorrosion protection. 2005. No. 4 (38). P. 39 - 48.
12. Knyazeva L. G., Vigdorovich V. I., Petrashev A. I., Prokhorenkov V. D. Technological aspects of the preparation and use of anti-corrosion coatings based on products of used engine oil purification. //Corrosion: materials, protection. 2010. No. 12. P. 1-7.
13. Vigdorovich V.I., Prokhorenkov V.D., Knyazeva L.G. Protection against atmospheric corrosion with waste oils, inhibited by the products of their purification. Part 2. Electrochemical studies. // Practice of anti-corrosion protection. 2005. No. 4 (38). Pp. 49 - 55.
14. Shel N.V., Osetrov A.Yu., Vervekin A.S., Shel E.Yu., Vigdorovich V.I. Kinetics of electrode processes on carbon steel under films of compositions of industrial oil and TVK-1 in NaCl solution, saturated SO_2 // Practice of anticorrosion protection. 2006. № 4 (42). Pp. 42-49.
15. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, Knyazeva L.G., Zazulya A.N. Protection of metals against atmospheric corrosion by oil coatings (theory, practice, environmental aspects). M .: Publishing house "KARTEK" 2014. 220 p.

УДК 544.6.018
ББК 24.57

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

STUDY CO-DEPOSITION OF ZINC AND NICKEL FROM ALKALINE ELECTROLYTE ON THE BASIS OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUND

Адудин И.А., Шишкин А.А., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
I.A. Adudin, A.A. Shishkin, A.N. Serov, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan

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

Аннотация. Разработаны различные составы щелочного электролита и параметры электролиза для осаждения сплава цинк – никель, изучено влияние различных факторов на качество покрытия.
Ключевые слова: Электроосаждение, сплав цинк- никель, щелочной электролит, защитное покрытие, выход по току.

Abstract.Various compositions of the alkaline electrolyte and electrolysis parameters for the deposition of Zinc-Nickel alloy were developed, the influence of various factors on the quality of the coating was studied.
Keywords: Electrodeposition, zinc-nickel alloy, alkaline electrolyte, protective coating, current efficiency.

Для коррозионной механической защиты, а также для придания изделиям декоративных свойств, применяются электролитическое нанесение металлопокрытий. Примерами таких покрытий являются никелевые и цинковые покрытия.

Цинковое покрытие широко применяется во многих отраслях промышленности для защиты стальных изделий от коррозии. Однако в морской воде стойкость таких покрытий к коррозии мала, что является причиной необходимости в легирующих компонентах. Цинковые покрытия не обладают яркими декоративными свойствами, на воздухе они мутнеют и покрываются серыми пятнами. Однако при использовании ПАВ и подборе условий процесса можно получить блестящие покрытия [1,2].

Никелевое покрытие обладает защитно-декоративными свойствами, твёрдостью, удельным электросопротивлением, отражающей способностью (60 %) и стойкостью к коррозии. При добавлении ПАВ и блескообразователей покрытие становится блестящим и более износостойким. Никелевое покрытие можно наносить на различные металлы, такие как медь, железо, титан и др. На стальные детали покрытие наносят на подслой меди [3]. При высоких значениях pH получаются покрытия, обладающие низкими механическими характеристиками, поскольку идёт соосаждение гидратированных солей никеля из-за защелачивания прикатодного слоя [4].

Цинк-никелевое покрытие обладает высокими механическими и антикоррозионными свойства, защищает изделие от коррозии в различных средах и в широком диапазоне температур. За счет никеля, покрытие имеет сравнительно небольшую толщину, однако обладает высокими защитными показателями [5].

Данная работа посвящена разработке щелочного электролита для электроосаждения защитного цинк - никелевого сплава с содержаним никеля 10-20% и изучению влияния различных параметров на процесс осаждения.

Исследования показали, что допустимый интервал значений находится в диапазоне pH 12-12,5 единиц. При более низких значениях pH (8-11) и pH более 13 покрытия не удовлетворяют заявленным требованиям.

Исходя из литературных данных, увеличение температуры должно привести к увеличению содержания никеля в покрытии. Проведенные эксперименты при температуре процесса 40 ºС и 50 ºС, показали, что увеличение температуры действительно приводит с увеличению содержания никеля в осаждаемом сплаве. Результаты представлены на рис. 1.

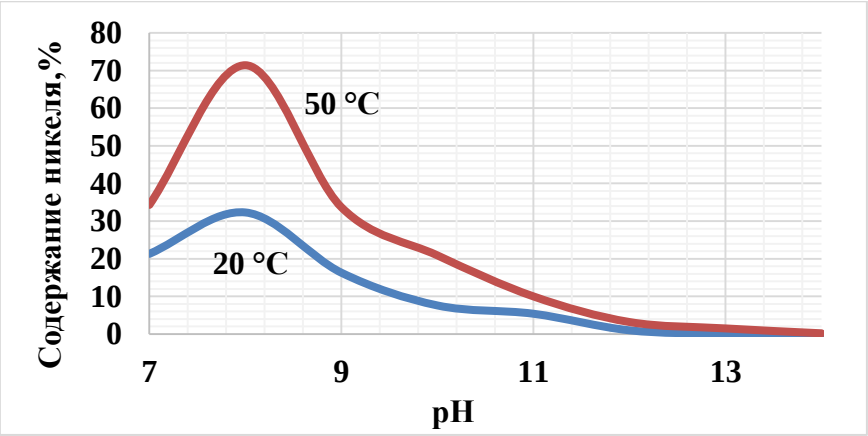


Рисунок 1 – Зависимость содержания Ni от pH при различных температурах

Проведенные эксперименты по осаждению цинк-никелевого сплава позволили разработать щелочные электролиты следующих составов (моль/л):

(А) - Zn(II) – 0,138; Ni(II) – 0,043; ЛФО1 – 0,485

(Б) - Zn(II) – 0,046; Ni(II) – 0,128; ЛФО1 – 0,291

Зависимость содержания никеля в сплаве от катодной плотности тока представлена на рис. 2.

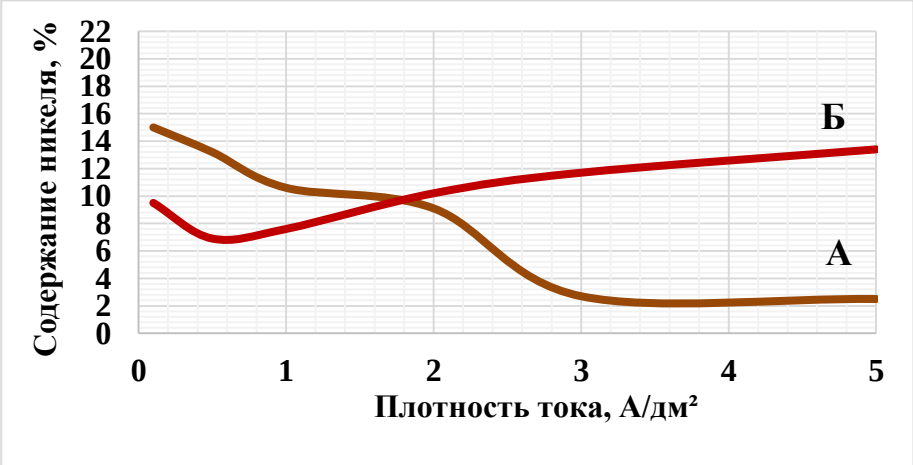


Рисунок 2 – Зависимость содержания никеля от катодной плотности тока при температуре 50 ºС и pH=12

На рис. 2 видно, что при осаждении сплава из электролита (А) при низких плотностях тока (от 0,1 до 1,5 А/дм²) содержание никеля в покрытии составляет от 11 до 16 %. При последующем увеличении плотности тока, содержание никеля уменьшается до 2 %. Исходя из этого, данный состав является перспективным, однако, дальнейшая работа проводилась над электролитом (Б), диапазон рабочих плотностей тока которого составил 0,5 – 5 А/дм^2.

Изучение поляризационных кривых показало, что потенциал осаждённого покрытия электроположительнее потенциалов металлов, осаждённых по отдельности. Данное явление описывается в литературных источниках, как «underpotential deposition».

Для определения скорости коррозии цинк-никелевого покрытия были получены диаграммы коррозии осаждаемого сплава. Ток коррозии определяется, как точка пересечения анодных и катодных кривы ($lgi_{(Zn)}$=0,2мА/см²; $lgi_{(Zn-Ni)}$= 1,25мА/см²). Исходя из этого, ток коррозии цинк - никелевого сплава $i_{кор}$(Zn-Ni)=0,056 мА/см^2, а ток коррозии цинкового покрытия $i_{кор}$(Zn)=1,585 мА/см^2. Скорость коррозии сплава в 28 раз меньше, чем скорость коррозии чистого цинкового покрытия.

Список использованной литературы

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие металлами. М.: Химия, 1979. – 352 с.
2. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии – М.: Металлургия, 1964–290 с.
3. Антипов К.Ф. Справочник технолога машиностроителя: справочник в 2-х томах / под ред. В.М. Кована, – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1963. – Т. 1. – 887с.
4. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice // New York and London: Academic Press inc. – 1963. V. I & II. – P. 267-407.
5. Григорян Н.С. Взаимное влияние компонентов в процессе электроосаждения сплава цинк-никель / Н.С. Григорян, В.Н. Кудрявцев, П.А. Ждан // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 1989. – Т. 25, №2. – С. 288-290.

References

1. Kudryavcev N.T. Elektroliticheskoe pokrytie metallami. M.: Himiya, 1979. – 352 s.
2. Bahvalov G.T. Zashchita metallov ot korrozii – M.: Metallurgiya, 1964–290 s.
3. Antipov K.F. Spravochnik tekhnologa mashinostroitelya: spravochnik v 2-h tomah / pod red. V.M. Kovana, – 2-e izd., ispr. i dop. – M.: Mashinostroenie, 1963. – T. 1. – 887s.
4. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice // New York and London: Academic Press inc. – 1963. V. I & II. – P. 267-407.
5. Grigoryan N.S. Vzaimnoe vliyanie komponentov v processe elektroosazhdeniya splava cink-nikel' / N.S. Grigoryan, V.N. Kudryavcev, P.A. ZHdan // Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov. – 1989. – T. 25, №2. – S. 288-290.

УДК 620.193.47
ББК 24.58

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ЭМУЛЬГИНА В ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЛАХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРЕ ОКСИДА СЕРЫ IV И РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

USE OF EMULGINE COMPOSITIONS IN PROCESSED MOTOR OILS FOR PROTECTION OF METALS IN THE SULFUR OXIDE IV ATMOSPHERE AND SOLUTIONS OF THE PROBLEM OF UTILIZATION OF PROCESSED MOTOR OILS

Ананьев А.А. [1], Бернацкий П.Н. [2], Зарапина И.В. [1], Осетров А.Ю. [1]
A.A. Ananyev[1], P.N. Bernatsky [2], I.V. Zarapina [1], A.Yu. Osetrov [1]

[1] Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)
[1] Tambov State Technical University (Russia, Tambov)
[2] Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)
[2] Tambov State University named after G.R. Derzhavin (Tambov, Russia)

Аннотация: Целью работы является исследование защитной эффективности консервационных материалов на базе отработанных моторных масел и эмульгина по отношению к стали в атмосферах с повышенным содержанием оксида серы (IV).
Ключевые слова: сталь, масло, пленка, оксид серы (IV), защита, эмульгин.

Abstract: The purpose of work is to study the protective effectiveness of conservation materials based on used motor oils and emulgin in relation to steel in atmospheres with a high content of sulfur oxide (IV).
Key words: steel, oil, film, sulfur (IV) oxide, protection, emulgin.

Одним из самых распространенных видов коррозии металлов является атмосферная. Атмосферная коррозия была и остается объектом многочисленных исследований, поскольку обусловливаемое ею разрушение металлоизделий в различных отраслях промышленности ежегодно ведет к частому выходу из строя оборудования и, как следствие, к выбросам в окружающую среду, что, в целом, ухудшает и без того сложную экологическую и экономическую ситуацию страны.

Соединения серы (сульфиды, самородная сера) содержатся в углях и рудах, при сжигании их в атмосферу попадает SO_2. Также большое количество SO_2 выбрасывается в атмосферу в результате работы автомобильного транспорта, металлургических предприятий и тепловых электростанций. Вступая в реакцию с водой атмосферы, они превращаются в раствор сернистой кислоты. Так образуется кислотный дождь. Затем, вместе со снегом или дождем, он выпадает на землю, что являются одной из причин преждевременной коррозии металлов, разрушая здания и памятники культуры, трубопроводы, приводят в негодность автомобили и другие изделия из металлов. То есть оксид серы (IV) является одной из наиболее коррозионно-агрессивных микропримесей воздуха. Этот газ постоянно присутствует в городской и промышленной атмосферах и выступает в роли эффективного стимулятора атмосферной коррозии металлов. Установлено, что наличие даже незначительных количеств SO_2, вызывает сильную коррозию металлоизделий. Однако до сих пор слабо изучены методы защиты различных металлов от атмосферной коррозии в подобных условиях.

В связи с этим, представляет несомненный интерес изучение вопросов защиты металлических агрегатов и конструкций, эксплуатируемых в промышленной атмосфере с повышенным содержанием диоксида серы.

Одним из наиболее технически простых и эффективных способов борьбы с атмосферным воздействием SO_2 является использование консервационных материалов, в том числе и на базе маслорастворимых ингибиторов коррозии. Всё возрастающее значение при

этом приобретает отказ от старых концепций, базирующихся на подходах, связанных с использованием многокомпонентных консервационных материалов (КМ). Возрастающее значение приобретает разработка теоретических основ создания малокомпонентных (в технологическом плане) КМ. При их создании необходимо учитывать следующие требования: малокомпонентный в технологическом плане состав (оптимальны двухкомпонентные системы, составляющими которых являются растворитель-основа и многофункциональная антикоррозионная присадка), достаточная защитная эффективность, адекватная коррозионной агрессивности среды, экономичность, экологическая безопасность, технологичность, простота расконсервации и эффект последействия [1].

Также в последние годы весьма актуальна разработка ресурсосберегающих экологически безопасных методов и технологий утилизации отходов, в том числе отработанных моторных масел. Использование различных отработанных масел в качестве растворителя – основы для малокомпонентных консервационных материалов может позволить не только создать методы защиты в столь жёстких условиях воздействия среды, но и расширить ассортимент отечественных средств защиты от коррозии [2, 3].

В настоящей работе рассмотрена возможность использования плёнкообразующих консервационных материалов на основе отработанных масел для защиты металлических изделий из стали Ст3 от коррозии в атмосфере с повышенным содержанием сернистого газа и значительной влажности воздуха.

В качестве растворителя – основы изучалось отработанное моторное масло Мобил-1. Это позволяет решить целый ряд проблем:

- экологическую, за счёт утилизации большого количества использованных товарных нефтяных масел;

- экономическую, так как стоимость составов на основе отработанного масла Мобил-1 значительно ниже, чем на основе свежих масел.

Коррозионные испытания проведены в дистиллированной воде, насыщенной SO_2, а также в равновесной с ней газовой фазе с использованием образцов стали Ст3 следующего состава, масс.%: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2.

В качестве присадки использовался эмульгин, который имел следующий компонентный состав, масс. %: первичные алифатические амины фракции C_{10}–C_{15} – 5…20; первичные алифатические амины фракции C_{16}–C_{20} – 22…30; вторичные алифатические амины фракции C_{10}–C_{15} – 12…23; вторичные алифатические амины фракции C_{16}–C_{20} – 10…26; парафиновые углеводороды фракции C_{18}–C_{20} – остальное.

С целью оценки эмульгина как эффективной добавки к отработанным маслам для защиты стальных изделий от коррозии в атмосфере оксида серы IV была изучена защитная эффективность масляных композиций эмульгина в отработанном моторном масле (ММО) по отношению к стали Ст3.

В таблице 1 показано влияние концентрации эмульгина на защитное действие масляной композиции на основе ММО по отношению к стали Ст3 без SO_2 , в водной среде (числитель) и воздушной среде при влажности 100%.

Введение добавки эмульгина в концентрации 1 % в растворитель-основу увеличивает защитное действие покровной масляной плёнки до 42,6 и 92,77 % в водной и воздушной фазах соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации присадки в трансформаторном масле приводит к систематическому увеличению защитного действия исследуемых композиций как в водной, так и в воздушной средах. Максимальное падение скорости коррозии и наибольший защитный эффект, составляющий 95,3 и 97,3 %, наблюдается для углеродистой стали Ст3 покрытой пленкой композиции, содержащей 10% эмульгина. При этом легко видеть, что скорость коррозии в водной среде выше, чем в воздушной.

Таблица 1 – Влияние концентрации эмульгина на защитное действие (Z,%) масляной композиции на основе ММО по отношению к стали Ст3 без SO_2 в водной среде (числитель) и воздушной среде при влажности 100% (знаменатель), продолжительность 10 суток

Состав пленки	h, мкм	$K_{ср} \cdot 10^3$, г/(м^2·ч)	Z, %
Пленка отсутствует	–	59,17/41,82	–
Мобил-1 отработанное	25,87	38,5/26,25	34,93/37,23
Мобил-1 отработанное + 1% эмульгина	27,97	35,88/23,95	39,36/42,73
Мобил-1 отработанное + 3% эмульгина	30,2	15,42/14,48	73,93/88,91
Мобил-1 отработанное + 5% эмульгина	35,4	4,45 /4,637	92,4/88,91
Мобил-1 отработанное + 10% эмульгина	42,1	2,23/2,48	96,06/94,06

Скорость коррозии стали Ст3 в жидкой фазе, находящийся в равновесии с SO_2 заданной исходной концентрации, и в газовой фазе при концентрации оксида серы (IV) равной 0,1 об. % несколько увеличивается до $6{,}1 \cdot 10^{-6}$ и $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ г/(см^2·час) соответственно (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние концентрации эмульгина на защитное действие (Z,%) масляной композиции на основе отработанного масла Мобил-1 по отношению к стали Ст3 , содержащей 0,1% SO_2, в водной среде (числитель) и воздушной среде при влажности 100%(знаменатель), продолжительность 10 суток

Состав пленки	h, мкм	$K_{ср} \cdot 10^7$, г/(см^2·ч)	Z, %
Пленка отсутствует	–	60,86/46,8	–
Mobil 1 отработанное	25,87	40,67/29,38	33,17/37,22
Mobil 1 отработанное + 1% эмульгина	27,97	37,05/26,57	39,12/49,64
Mobil 1 отработанное + 3% эмульгина	30,2	16,8/15,49	72,39/66,9
Mobil 1 отработанное + 5% эмульгина	35,4	4,92/5,91	91,91/87,37
Mobil 1 отработанное + 10% эмульгина	42,1	2,77/2,91	95,44/93,78

Данные таблицы 2 показывают, что происходит при введении оксида серы IV происходит падение защитной эффективности до 33 - 95%, а скорость коррозии более высока в водной среде, чем в воздушной.

Картина принципиально не меняется при повышении содержания оксида серы IV до 5%, что ещё в большей степени стимулирует процесс коррозии стали (таблица 3). Причём и в этом случае скорость коррозии в воздушной среде повышается значительно сильнее, чем в водной. И в этом случае повышение содержания присадки в защитной плёнке уменьшает скорость коррозии, а защитная эффективность колеблется от 15 до 64% в водной фазе и от 34 до 79% – в воздушной.

Сравнивая таблицы 1 - 3 можно видеть, что с ростом C_{SO_2} скорость коррозии стали систематически возрастает как в воздушной, так и в водной средах. Вероятно, это происходит, так как оксид серы (IV) уменьшает давление водяных паров и вызывает капельную конденсацию, что приводит к растворению газов и образованию H_2SO_3, что приводит к уменьшению pH среды на поверхности металлов в воздушной среде.

Таблица 3 – Влияние концентрации эмульгина на защитное действие (Z,%) масляной композиции на основе отработанного масла Мобил-1 по отношению к стали Ст3 , содержащей 5% SO_2, в водной среде (числитель) и воздушной среде при влажности 100%(знаменатель), продолжительность 10 суток

Состав пленки	h, мкм	$K_{ср} \cdot 10^6$, г/(см^2·ч)	Z, %
Пленка отсутствует	–	13,42 /51,5	-

Mobil 1 отраб.	25,87	11,31/33,57	15,72/34,81
Mobil 1 отраб. + 1% эмульгина	27,97	9,3/26,27	30,7/48,99
Mobil 1 отраб. + 3% эмульгина	30,2	7,08/18,1	47,24/64,85
Mobil 1 отраб. + 5% эмульгина	35,4	5,75/13,69	57,15/73,41
Mobil 1 отраб. + 10% эмульгина	42,1	4,8/10,59	64,23/79,43

Таким образом, на основе комплекса коррозионных испытаний показано, что исследуемая присадка проявляют достаточно высокую ингибирующую способность по отношению к коррозии стали как в водной, так и в воздушной среде в атмосфере SO_2. Защитная эффективность состава на базе отработанного масла Мобил-1 возрастает по мере увеличения концентрации присадки и достигает максимума в случае концентрации добавки равной 10%. При этом защитная плёнка эффективнее тормозит скорость коррозии в воздушной среде при высоких содержаниях SO_2. Поэтому данные составы можно использовать для решения экологических проблем за счёт утилизации большого количества использованных товарных нефтяных масел, загрязняющих окружающую среду.

Список использованной литературы

1. Князева Л.Г. Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии стали отработавшими моторными маслами / Л.Г. Князева, А.П. Акользин, В.И. Вигдорович и др. // Практика противокоррозионной защиты. 2012. №1(63). С. 60 – 65.
2. Осетров А.Ю. Влияние сернистого газа на скорость атмосферной коррозии стального оборудования, используемого в сельском хозяйстве / А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина, Е.Г. Кузнецова // Наука в центральной России. 2015. № 1 (13). С. 37-45.
3. Бернацкий П.Н. Защитная эффективность ингибированных масляных композиций при коррозии углеродистой стали в растворах хлорида натрия, насыщенных диоксидом серы (IV), и в равновесных с ними газовых фазах / П.Н. Бернацкий, С.А. Нагорнов, В.Д. Прохоренков // Практика противокоррозионной защиты. 2017. №4 (86). С. 17-23.

References

1. Knyazeva L.G. Some problems of inhibition of atmospheric corrosion have become used motor oils / L.G. Knyazev, A.P. Akolzin, V.I. Vigdorovich, etc. // Practice of anticorrosive protection. 2012. № 1 (63). P. 60 - 65.
2. Osetrov A.Yu. The effect of sulfur dioxide on the rate of atmospheric corrosion of steel equipment used in agriculture / A.Yu. Osetrov, I.V. Zarapina, E.G. Kuznetsova // Science in Central Russia. 2015. № 1 (13). P. 37-45.
3. Bernatsky P.N. The protective efficacy of inhibited oil compositions during corrosion of carbon steel in solutions of sodium chloride saturated with sulfur dioxide (IV) and gas phases in equilibrium with them / P.N. Bernatsky, S.A. Nagornov, V.D. Prokhorenkov // Practice of anticorrosive protection. 2017. №4 (86). P. 17-23.

УДК 620.197.3
ББК 24.57

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)–Fe(II)$
POTENTIOMETRIC STUDY OF THE SYSTEM $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)–Fe(II)$

Андреева Т.Э., Панова А.В., Авдеев Я.Г.
T.E. Andreeva, A.V. Panova, Ya.G. Avdeev

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Окислительная способность системы $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)–Fe(II)$ снижается по мере увеличения в ней мольной доли H_3PO_4. Наблюдаемый эффект является результатом формирования Fe(III) комплексов с фосфат анионами, которые являются более слабыми окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами. Вероятной причиной эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в H_3PO_4 или ее композициях с H_2SO_4, содержащих Fe(III), в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной H_2SO_4, является образование в этих средах фосфатных комплексов Fe(III), обладающих меньшей окислительной способностью по сравнению с водными и сульфатными комплексами Fe(III).
Ключевые слова. Ингибиторы коррозии, потенциометрия, серная кислота, фосфорная кислота, редокс-пара Fe(III) / Fe(II).

Abstract. The oxidizing ability of $H_2O–H_2SO_4–H_3PO_4–Fe(III)–Fe(II)$ system decreases as the molar fraction of H_3PO_4 increases. The observed effect results from the formation of Fe(III) complexes with phosphate anions that are weaker oxidants than the corresponding hydrate and sulfate complexes. A probable reason of the efficient protection of low-carbon steel by triazole-based composite inhibitors in H_3PO_4 or its mixtures with H_2SO_4 containing Fe(III), in comparison with similar solutions of H_2SO_4 alone, is that phosphate complexes of Fe(III) are formed in these media. They have lower oxidizing ability in comparison with aqueous and sulfate complexes of Fe(III).
Keywords: corrosion inhibitors, potentiometry, sulfuric acid, phosphoric acid, Fe(III) / Fe(II) redox couple.

Эксплуатация технологических растворов H_2SO_4 в различных промышленных условиях часто сопряжена с накапливанием в них сульфата Fe(III). В таких средах коррозия стальных изделий происходит не только из-за реакции металла с кислотой, но и с $Fe_2(SO_4)_3$. Приращение коррозионных потерь, за счет присутствия катионов Fe(III), особенно в холодных растворах, может достигать существенной величины [1]. Восстановление катионов Fe(III) металлическим железом, протекающее в диффузионном режиме, как правило, плохо замедляется ингибиторами коррозии, что делает неэффективной защиту стали таким методом [2].

Справится с негативным влиянием катионов Fe(III) на защитное действие ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей можно заменяя сернокислые растворы смесями H_2SO_4 и H_3PO_4, содержащими композицию производного 1,2,4-триазола – ИФХАН-92, KNCS и уротропина (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400). Такие ингибированные растворы устойчивы к накапливанию в них катионов Fe(III) при содержании H_2SO_4 до 60% от общей массы кислот в растворе [1].

Высокая эффективность ингибиторной смеси, содержащей ИФХАН-92, в торможении коррозии сталей в растворах кислот связана со спецификой механизма ее защитного действия, во многом определяемой способностью этого соединения к формированию на металле защитного слоя полимерного комплекса, химически связанного с поверхностью [3]. Такой защитный слой, наряду с протонами, оказывается способным тормозить восстановление катионов Fe(III) [2]. Однако остается неясным, почему этот эффект проявляется в растворах H_3PO_4 или ее смесей с H_2SO_4 при низком содержании последней, но не наблюдается для H_2SO_4 или при ее высоком содержании в смеси с H_3PO_4. С нашей точки зрения причина этого кроется в способности H_3PO_4 или ее анионов образовывать с катионами Fe(III) продукты, которые уступают в окислительной способности соединениям Fe(III), существующим в растворах H_2SO_4. Подтвердить эту гипотезу возможно оценив

окислительную способность редокс-пары Fe(III)/Fe(II) в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4, при разном содержании в ней H_3PO_4.

Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовали H_2SO_4 (х.ч.), H_3PO_4 (х.ч.) и дистиллированную воду. Растворы H_3PO_4, содержащие фосфаты Fe(III), получали реакцией $Fe(OH)_3$, осажденного NaOH (х.ч.) из раствора $FeCl_3$, с избытком H_3PO_4. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч.). Растворы H_2SO_4, содержащие сульфаты Fe, готовили из $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.) и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.). Из-за технических сложностей получения растворов H_3PO_4, содержащих фосфаты Fe(II), пригодных для потенциометрических исследований, их заменяли растворами, содержащими эквивалентную концентрацию $FeSO_4$. При таком подходе неучтенное содержание SO_4^{2-} и PO_4^{3-} максимально достигало по 2,4% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило нам пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Потенциометрические исследования выполняли в деаэрируемых аргоном растворах, помещенных в термостатируемую стеклянную электрохимическую ячейку ЯСЭ-2. Точность поддержания температуры в ячейке ±1°C. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1,5 $см^2$), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи потенциостата ПИ-50. В статье значения электродных потенциалов приводятся относительно стандартного водородного электрода.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем Fe(III) и Fe(II), определяется реакцией:
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ и может быть рассчитан из активных концентрации соответствующих катионов по уравнению Нернста. Стандартный электродный потенциал $E^{o}_{Fe(III)/Fe(II)}$ = 0,771 В при 25°C, а $\frac{dE^{o}_{Fe(III)/Fe(II)}}{dT}$ = 0,00119 В/К [4]. С практической точки зрения для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих катионы Fe, более приемлем реальный потенциал, который интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов без учета поправок на процесс комплексообразования, гидролиза и др. [5]. Для исследуемой системы ее реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалопределяющих ионов.

Потенциометрическое исследование растворов H_2SO_4 и H_3PO_4, содержащих 0,05 М Fe(III) и 0,05 М Fe(II), а также их смесей, показало (рис. 1), что наблюдаемые в них при t = 20÷95°C потенциалы Pt электрода существенно ниже значений стандартных $E^{o}_{Fe(III)/Fe(II)}$ для тех же t, рассчитанных из данных [4]. Так при этих t стандартные значения $E^{o}_{Fe(III)/Fe(II)}$ = 0,77÷0,85 В, в 2 М H_2SO_4 – 0,66÷0,75 В, в 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 – 0,55÷0,60 В, в 2 М H_3PO_4 – 0,44÷0,46 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.

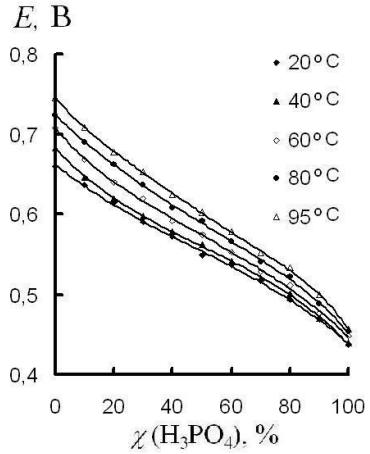


Рисунок 1 – Потенциалы платинового электрода в 2 М H_2SO_4 + H_3PO_4, содержащих 0,05 М Fe(III) и 0,05 М Fe(II), в зависимости от мольной доли H_3PO_4 в смеси кислот при разных температурах.

Наиболее высокой окислительной способностью обладает раствор H_2SO_4, содержащий эквимолярную смесь Fe(III) и Fe(II), а наименьшей – H_3PO_4 (рис. 1). По мере увеличения содержания в смеси кислот H_3PO_4 окислительная способность растворов падает. Вероятная причина наблюдаемых эффектов связана с большей стойкостью фосфатных комплексов Fe(III), в сравнении с сульфатными. Как результат, концентрация свободных катионов Fe(III) в сульфатном растворе выше, что отражается на окислительной способности таких сред. Это подтверждается значениями констант нестойкости комплексных соединений (p$K_н$) при t = 20÷30°С, согласно которым [6], катионы Fe(III), как правило, образуют с фосфат анионами более прочные соединения (p$K_н$($[FeHPO_4]^+$) = 9,75; p$K_н$($[FeH_2PO_4]^{2+}$) = 3,5; p$K_н$($[Fe(H_2PO_4)_4]^-$) = 9,15), чем с сульфатными (p$K_н$($[FeSO_4]^+$) = 4,18; p$K_н$($[Fe(SO_4)_2]^-$) = 7,4. Наряду с этим окислительная способность фосфатных комплексов Fe(III) должна быть ниже, чем у сульфатных.

Уменьшение содержания эквимолярной смеси Fe(III) и Fe(II) в 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 в 10 раз практически не влияет на потенциал Pt-электрода в таком растворе, что хорошо согласуется с нернстовской зависимостью потенциала от соотношения активных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары. Напротив, изменение соотношения содержания Fe(III) и Fe(II) в смеси кислот существенно влияет на окислительную способность системы (рис. 2). Увеличение отношения содержания Fe(III) и Fe(II) на 4 порядка увеличивает E на 0,20÷0,24 В.

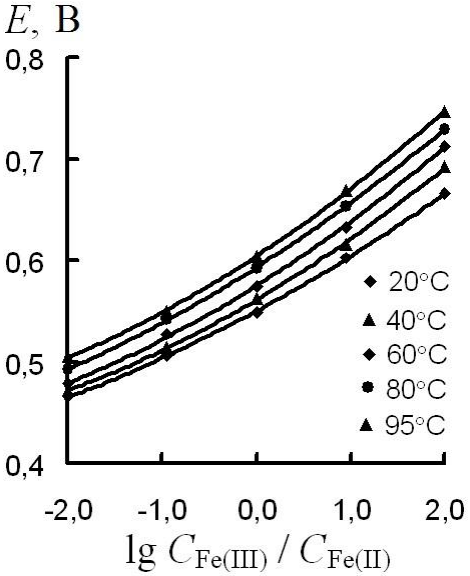


Рисунок 2 – Потенциалы платинового электрода в 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4, содержащих 0,1 М Fe(III) + Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III) и Fe(II).

Полученные нами экспериментальные результаты важны для понимания механизма защитного действия ингибиторов кислотной коррозии. Показан новый опосредованный путь воздействия

анионов раствора на защитное действие ингибитора. Анионы раствора связывают наиболее агрессивные частицы коррозионной среды, в нашем случае катионы Fe(III), в комплексные соединения, тем самым, уменьшая их окислительную способность. Такого эффекта оказывается достаточно для того, чтобы защитные слои ингибитора, формирующиеся наповерхности стали, могли препятствовать восстановлению агрессивных частиц.

Выводы

1. Окислительная способность системы H_2SO_4–H_3PO_4–H_2O, содержащей Fe(III) и Fe(II), снижается по мере увеличения в ней относительного содержания H_3PO_4. Наблюдаемый эффект является результатом формирования Fe(III) комплексов с фосфат анионами, которые являются более слабыми окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами.
2. Для 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 изменение в ней общего содержания эквимолярной смеси Fe(III) и Fe(II) (C = 0,01÷0,10 М) практически не влияет на ее окислительную способность. Напротив, увеличение относительного содержания Fe(III) в системе существенно увеличивает ее окислительный потенциал.
3. Фосфатные комплексы Fe(III) обладают меньшей окислительной способностью по сравнению с его водными и сульфатными комплексами. Этот эффект является одной из причин эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в H_3PO_4 или ее смесях с H_2SO_4, содержащих Fe(III), в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной H_2SO_4.

* * *

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, нанокомпозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список использованной литературы

1. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A. , Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I., The Influence of Hexamethylenetetramine on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Mixtures of Sulfurous and Phosphorus Acids Containing Fe(III) by IFKhAN-92 and KNCS Composition. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, V. 54, no. 7, P. 1298-1304. doi: 10.1134/S2070205118070055.
2. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа // Коррозия: материалы, защита. 2014. №1. С. 18-25.
3. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 17-23.
4. 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.
5. Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б. Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем. (Обзор) // Журнал аналитической химии. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212-2221.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. перераб. и доп. М.: Химия, 1971. С. 263.

References

1. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A., Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I., The Influence of Hexamethylenetetramine on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Mixtures of Sulfurous and Phosphorus Acids Containing Fe(III) by IFKhAN-92 and KNCS Composition. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, V. 54, no. 7, P. 1298-1304. doi: 10.1134/S2070205118070055.
2. Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I. Zashchita nizkouglerodistoy stali v rastvorakh fosfornoy kisloty ingibitorom IFKhAN-92. Ch. 3. Vliyaniye kationov zheleza (Protection of mild steel in solutions of phosphoric acid by inhibitor IFKhAN-92. Part 3. Effect of iron cations.). // Korroz.: mater., zashch., 2014, no. 1, P. 18-25 (in Russian).
3. Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I., Pronin Yu.E., Kazansky L.P. Zashchita nizkouglerodistoy stali v rastvorakh fosfornoy kisloty ingibitorom IFKhAN-92. Ch. 2 (Protection of mild steel in solutions of phosphoric acid by inhibitor IFKhAN-92. Part 2). // Korroz.: mater., zashch., 2013, no. 6, 17-23 (in Russian).
4. 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.

5. Zakharov V.A., Songina O.A., Bekturova G.B., Real'nyye potentsialy okislitel'no-vosstanovitel'nykh sistem (Obzor). (Real potentials of oxidation-reduction systems (Overview)). // Zhurnal analiticheskoy khimii (Journal of Analytical Chemistry), 1976, **31**, no. 11, 2212-2221 (in Russian).
6. Lurie Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoy khimii (Handbook of Analytical Chemistry). Khimiya, Moscow, 1971, P. 263 (in Russian).

УДК 620.193.47
ББК 24.58

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МАСЛЯНОЙ ОСНОВЕ С ДОБАВКАМИ ПРИСАДКИ ЭМУЛЬГИН ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА СЕРЫ (IV)

USE OF THE CONSERVATION MATERIALS ON THE OIL BASE WITH ADDITIVES THE ADDITIVES EMULGIN FOR THE PROTECTION OF METALS FROM CORROSION IN ATMOSPHERES WITH A HIGH CONTENT OF SULFUR OXIDE (IV)

Бернацкий П.Н.[1], Зарапина И.В. [2]
P.N. Bernatsky [1], I.V. Zarapina [2]

[1] *Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина* (Россия, г. Тамбов)
[2] *Тамбовский государственный технический университет* (Россия, г. Тамбов)
[1]*Tambov State University named after G.R. Derzhavin* (Tambov, Russia)
[2]*Tambov State Technical University* (Tambov, Russia)

Аннотация: Целью работы является сравнение защитной эффективности консервационных материалов на базе масел различной природы по отношению к стали в атмосферах с повышенным содержанием оксида серы (IV).
Ключевые слова: сталь, масло, пленка, оксид серы (IV), защита, эмульгин.
Abstract: The purpose of work is to reference the protective effectiveness of conservation compositions based on used oil of various natures to steel in atmospheres with a high content of sulfur oxide (IV).
Key words: steel, oil, film, sulfur (IV) oxide, protection, emulgin.

Оксид серы (IV) является одной из микропримесей воздуха, присутствующей в городской и промышленной атмосфере. При этом сернистый газ является довольно сильным коррозионно агрессивным агентом, вызывающим значительные коррозионные разрушения различных металлических изделий и конструкций. Поэтому защита металлических конструкций и агрегатов от коррозии в атмосферах, содержащих повышенную концентрацию диоксида серы, является весьма актуальной задачей в настоящее время,

Для защиты стальных изделий в подобных условиях предполагается использовать малокомпонентные консервационные материалы на основе различных (свежих и отработанных) минеральных и моторных масел, содержащие полифункциональную присадку эмульгин. Использование таких композиций в рассмотренных жёстких условиях будет способствовать расширению отечественного ассортимента консервационных материалов, что будет способствовать решению экологических и экономических задач нашего региона [1 – 2].

В настоящей работе рассмотрим влияние растворителя-основы на защитную эффективность исследуемых композиций по отношению к стали в атмосферах с повышенной концентрацией диоксида серы.

В качестве растворителя-основы было использовано свежее масло И-20А, отработавшее моторное масло (ММО, ГОСТ 21046-82), свежее и отработанное моторное масло Мобил-1. Консервационные материалы содержали полифункциональную противокоррозионную присадку к маслам эмульгин (авторское свидетельство №1385601 от 1 декабря 1987 года) [3].

Состав эмульгина – первичные алифатические амины, масс.%: фракции C_{10}–C_{15} – 5–10%, фракции C_{16}–C_{12} – 22–30% (зависит от партии); вторичные алифатические амины, масс.%: фракции C_{10}–C_{15} – 12–23%, фракции C_{16}–C_{20} – 10–26%. Парафиновые углеводороды, масс.%: C_{18}–C_{13} – до 100%.

Для проведения экспериментов были использованы предварительно зачищенные и обезжиренные образцы стали марки Ст3, имеющие химический состав, масс. %: C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; Fe – 98,36.

Коррозионные исследования проводились в герметичных эксикаторах, в которых поддерживалась 100 % влажность воздуха путём использования дистиллированной воды.

Атмосфера сернистого газа создавалась путём введения концентрированной серной кислоты в сухой сульфит натрия в колбе для синтеза 1 (рис. 1) по реакции:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_{4(конц)} = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow.$$

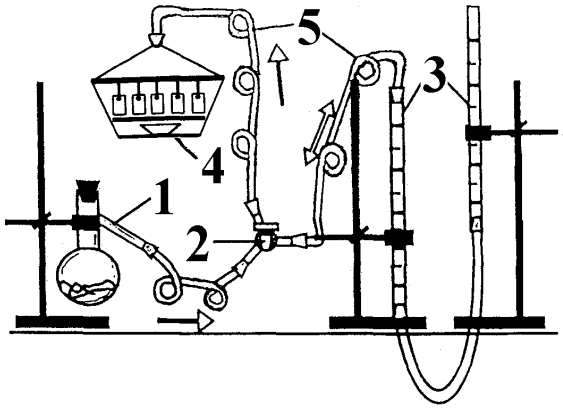


Рисунок 1 – Схема установки для получения и подачи SO_2 для проведения испытаний: 1 – колба для синтеза SO_2; 2 – распределительный кран; 3 – мерник-накопитель SO_2; 4 – эксикатор (или электрохимическая ячейка); 5 – стеклянная пружина.

Затем посредством распределительного крана 2 его направляли в мерник-накопитель 3, где SO_2 отжимал дистиллированную воду в левом колене и собирался над ней. Изменением положения крана 2 он направлялся в эксикатор (электрохимическую ячейку) в результате выдавливания его жидкостью, находящейся в правом колене. Оба колена, изготовленные в виде бюреток, позволяли фиксировать объем SO_2, собранный и поданный в ячейку (эксикатор) для эксперимента.

После проведения эксперимента, который длился 7 суток, образцы Ст3 механически очищались от масляной пленки и продуктов коррозии, обезжиривались и взвешивались на аналитических весах. Коррозионные потери оценивали гравиметрическим методом по разнице масс образцов до и после опыта [4].

В качестве растворителя-основы было использовано отработанное моторное масло (ММО). Оценено защитное действие композиций эмульгина на основе ММО в условиях 100% влажности в присутствии 1% SO_2. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что нанесение на поверхность стали Ст3 пленки чистого ММО при наличии 1 % SO_2 в атмосфере приводит к значительному понижению скорости коррозионного процесса, защитный эффект составляет 93,2%. Введение эмульгина в растворитель-основу замедляет процесс коррозионного разрушения стали. Из таблицы легко видеть, что с ростом содержания присадки в ММО происходит дальнейшее уменьшение скорости коррозии и увеличение защитного действия до 96,3 %. Это, вероятно, связано с повышением толщины формируемой на поверхности защитной масляной пленки *h*, которая является барьером для проникновения окислителя-деполяризатора к поверхности защищаемого металла. Таким образом, ММО является достаточно эффективным растворителем-основой для приготовления консервационных материалов с добавками эмульгина, используемых для защиты металлических конструкций от коррозии в условиях повышенной концентрации сернистого газа в атмосфере.

Таблица 1 – Влияние концентрации эмульгина на защитное действие (*Z*,%) масляной композиции на основе ММО по отношению к стали Ст3 в воздушной атмосфере, содержащей 1% SO_2 (влажность 100%, продолжительность 7 суток)

$C_{\text{эмульгина}}$, % в масле	h, мкм	Скорость коррозии $K \cdot 10^2$, г/(м^2·ч)	Z, %
Пленка отсутствует	–	2,729	-
ММО	25	0,186	93,2
1	26	0,177	93,5
3	31	0,142	94,8
5	33	0,115	95,8
7	41	0,111	95,9
10	52	0,102	96,3

Аналогичным образом исследовались композиции на основе свежего товарного масла Mobil 1. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации эмульгина на защитное действие (Z, %) масляной композиции на основе свежего товарного масла Mobil 1 по отношению к стали Ст3 в воздушной атмосфере, содержащей 1% SO_2 (влажность 100%, продолжительность 7 суток)

Состав пленки	h, мкм	$K \cdot 10^7$, г/(см^2·ч)	Z, %
Пленка отсутствует	–	59,49	-
Mobil 1 свежее	17,5	37,3	37,3
Mobil 1 свежее + 1% эмульгина	18,7	30,7	48,39
Mobil 1 свежее + 3% эмульгина	23,8	19,57	67,11
Mobil 1 свежее + 5% эмульгина	29,7	11,98	79,86
Mobil 1 свежее + 10% эмульгина	35,3	6,01	89,89

Данные таблицы 2 показывают, что картина принципиально не меняется при замене растворителя-основы. Защитная эффективность пленки чистого масла невелика и составляет 37%. Однако, введение антикоррозионной присадки в композицию меняет картину и увеличивает защитную эффективность до 89%. При этом толщины защитных масляных плёнок составов на основе Mobil 1 свежего несколько ниже, чем соответствующих плёнок на основе ММО.

Результаты исследований композиций на основе отработанного товарного масла Mobil 1 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние концентрации эмульгина на защитное действие (Z, %) масляной композиции на основе отработанного масла Мобил-1 по отношению к стали Ст3 в воздушной атмосфере, содержащей 1% SO_2 (влажность 100%, продолжительность 7 суток)

Состав пленки	h, мкм	$K \cdot 10^7$, г/(см^2·ч)	Z, %
Пленка отсутствует	–	54,1	-
Mobil 1 отраб.	25,87	39,7	26,6
Mobil 1 отраб. + 1% эмульгина	27,97	37,7	30,3
Mobil 1 отраб. + 3% эмульгина	30,2	23,5	56,6
Mobil 1 отраб. + 5% эмульгина	35,4	7,56	86,0
Mobil 1 отраб. + 10% эмульгина	42,1	3,96	92,7

Из данных таблицы 3 видно, что замена свежего масла Мобил-1 на отработанное при прочих равных условиях принципиально не изменяет картины. И в данном случае повышение концентрации присадки в растворителе-основе закономерно уменьшает

коррозионное разрушение стали. При этом можно видеть, что составы на основе отработанного масла Мобил-1 несколько более эффективны, чем соответствующие составы на основе свежего Мобил-1. Здесь защитная эффективность достигает 92,7% в случае введения 10 мас. % эмульгина.

Таким образом, в условиях повышенного содержания сернистого газа при 100 %-ной влажности более эффективны составы с эмульгином, где в качестве растворителя-основы используется отработанные масла, чем свежее. Очевидно, в отработанных маслах содержатся различные продукты окисления, которые дополнительно усиливают защитный эффект в рассматриваемых условиях.

Полученные данные могут быть использованы для создания антикоррозионных консервационных материалов для защиты различных металлических конструкций при их использовании в атмосферах с повышенным содержанием оксида серы (IV).

Список использованной литературы

1. Защита стали от коррозии ингибированными масляными пленками на основе масла Мобил-1 в атмосфере с повышенным содержанием оксида серы (IV) / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Л.Е. Цыганкова, П.Н. Бернацкий // Коррозия: материалы, защита. 2015. №5. С. 35-41.

2. Защитная эффективность композиций отработанного моторного масла с добавками эмульгина при коррозии углеродистой стали в воздушной атмосфере с высоким содержанием SO_2 / П.Н. Бернацкий, Н.В. Шель, А.Ю. Осетров // Коррозия: материалы, защита. 2013. №11. С.16 -20.

3. Шель Н.В. Защита углеродистой стали от коррозии в атмосфере содержащей высокие концентрации SO_2 / Н.В. Шель, Ю.В. Панфилова, П.Н. Бернацкий // Практика противокоррозионной защиты. – 2011. – № 4 (62) – С. 21-27.

4. Бернацкий П.Н. Защита стали от атмосферной коррозии в SO_2-содержащей атмосфере ингибированными масляным плёнками на основе отработанного масла Мобил-1, содержащими эмульгин / П.Н. Бернацкий // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2015. Т. 20. № 2. С. 408-413.

References

1. Protection of steel against corrosion by inhibited oil films based on mobile-1 oil in atmosphere with a high content of sulfur oxide (IV) / V. I. Vigdorovich, N. V. Shel, L. E. Tsygankova, P. N. Bernatsky // Corrosion: materials, protection. 2015. №5. P. 35-41.

2. The protective efficiency of compositions of motor oil with emulgin in carbon steel corrosion in air atmosphere with a high content of SO_2 / P. N. Bernatsky, N. V. Shel, A. Y. Osetrov // Corrosion: materials, protection. 2013. №11. P. 16 -20.

3. Protection of carbon steel against corrosion in atmosphere containing high concentrations of SO_2 / N. V. Shel, Yu. V. Panfilova, P. N. Bernatsky // Practice of anticorrosive protection. 2011. № 4 (62). P. 21-27.

4. Bernatsky P.N. Protection of steel against corrosion in conditions of high concentration of sulfur dioxide by inhibited films on base of Mobil 1 oil containing emulgin / P. N. Bernatsky // Bulletin of Tambov University. Series: Natural and technical Sciences. 2015. Vol. 20. № 2. P. 408-413.

УДК 620.193.2

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
IMPROVING CORROSION RESISTANCE OF COPPER AND COPPER ALLOYS BY THE METHOD OF HIGH ENERGY IMPACT

Борисова Е.М.[1], Бакиева О.Р.[2], Решетников С.М.[1,2], Гильмутдинов Ф.З.[2]
Borisova E.M.[1], Bakieva O.R.[2], Reshetnikov S.M.[1,2], Gil'mutdinov F.Z.[2]

[1] *Удмуртский государственный университет* (Россия, г. Ижевск)
[2] *Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН* (Россия, г. Ижевск)
[1] *Udmurt State University* (Russia, Izhevsk)
[2] *Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS* (Russia, Izhevsk)

Аннотация. В настоящей работе показано влияние ионной имплантации кислорода на коррозионно–электрохимические свойства меди и ее сплава с никелем. Рассмотрен также эффект имплантации ионов инертного газа аргона в поверхность сплава «медь – марганец».
Ключевые слова: медь, медные сплавы, ионная имплантация, коррозионная стойкость.
Abstract. This paper shows the effect of ion implantation of oxygen on the corrosion–electrochemical properties of copper and its alloy with nickel. The effect of the implantation of inert argon – gas ions into the surface of the «copper – manganese» alloy is also considered.
Keywords: copper, copper alloys, ion implantation, corrosion resistance.

Введение

Современные условия эксплуатации различного рода оборудования требуют применения материалов, обладающих повышенными функциональными свойствами. Одним из наиболее широко применяемых металлов является медь, а также сплавы на ее основе – бронзы, латуни и специальные сплавы, например, монель. Однако и эти, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью, материалы в определенных условиях характеризуются снижением технологических параметров. В связи с этим актуальным в настоящее время является улучшение характеристик металлов различными способами. Среди таких методов можно выделить высокоэнергетическое воздействие на поверхность металлических материалов. В частности, в наших предыдущих работах [1, 2] была показана эффективность имплантации ионов кислорода и аргона в поверхность железа или нелегированной стали, способствующая повышению их коррозионной стойкости.

Методика исследования

Образцы меди, сплавов $Cu_{80}Ni_{20}$ и $Cu_{80}Mn_{20}$ представляли собой пластины площадью 1 см^2 и толщиной 2 мм, поверхность которых подвергали механической шлифовке, полировке с использованием полирующих паст и последующей промывке и обезжириванию этиловым спиртом в ультразвуковой ванне. Нерабочие элементы образца изолировались полимерным лаком. После чего образцы были подвергнуты имплантации ионов кислорода или аргона. Облучение проводилось в ионно–лучевой установке в условиях высокого вакуума на базе сверхвысоковакуумного поста УСУ–4 с источником ионов «Пион–1М» в импульсно–периодическом режиме с длительностью импульсов 1 мс и частотой следования 100 Гц, средней плотностью тока в импульсе 100 мкА/см^2. Однозарядные ионы O^+ сепарированы с использованием фильтра Вина. В процессе облучения контролировалась температура мишеней. Остаточное давление в камере облучения составляло 10^{-4} Па.

Обработанные и необработанные образцы исследовали путем снятия анодных потенциодинамических кривых в боратном буферном растворе с pH = 7,4 при естественной аэрации. Растворы готовились на дистиллированной воде, температура составляла 20 ± 2°C. Использовалась стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ–2. Электрод сравнения –

насыщенный хлорид–серебрянный, относительного которого приведены электродные потенциалы.

Для коррозионно–электрохимических исследований использовался потенциостат EcoLab 2A–100 (производства малого инновационного предприятия при Удмуртском государственном университете). Скорость сканирования потенциала при снятии потенциодинамических кривых 2 мВ/с. Перед снятием кривых образцы как имплантированные, так и необработанные, в течение 15 минут подвергались катодной поляризации при потенциале $E = -1000$ мВ для снятия первичной воздушно–оксидной пленки [1], далее включалась анодная поляризация. Плотность тока i, мкА/см^2 на рисунках и в тексте приведена в расчете на видимую (геометрическую) поверхность электрода. Для сравнения в аналогичных условиях снимались анодные потенциодинамические кривые образцов без какого–либо способа обработки.

Результаты и их обсуждение

Предварительно образцы чистой меди, подготовленные по стандартной методике, подвергались облучению ионами кислорода с энергиями 10 кэВ, 20 кэВ и 30 кэВ и дозой облучения в диапазоне $5\times10^{16} – 10^{17}$ ион/см^2. Часть результатов коррозионно–электрохимических исследований представлена на рис. 1.

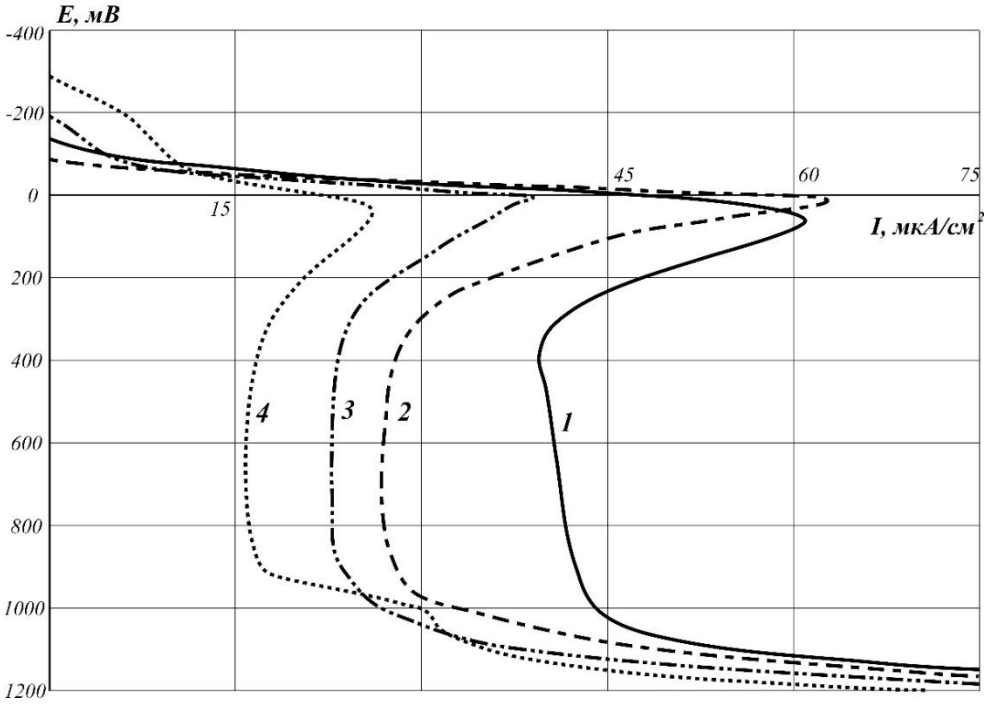


Рисунок 1 – Потенциодинамические кривые образцов меди в среде ББР с pH = 7,4:
1 – образец меди в исходном состоянии без обработки; 2 – 4 – образцы меди, подвергнутые ионной имплантации кислорода с разными параметрами.

Полученная для чистой меди в исходном состоянии кривая характеризуется продолжительным участком предпассивного растворения, который переходит в область пассивного состояния. Токи в области пассивного состояния достигают 30 – 40 мкА/см^2.

Образцы, подвергнутые облучению ионами кислорода с энергией 10 кэВ, независимо от дозы облучения практически не отличаются в своем поведении в анодной области электрохимического процесса от исходной необработанной меди. При этом наблюдается некоторое уменьшение потенциала перепасивации, который для данных обработанных образцов лежит в диапазоне 800 – 900 мВ, в то время как для исходной меди данное значение несколько превышает 1000 мВ.

Образцы меди, облученные с энергиями 20 кэВ и 30 кэВ и дозой 10^{17} ион/см^2 (кривые 2, 3, рис. 1), в области пассивного состояния демонстрируют похожее поведение –

уменьшение тока в 1,5 – 2 раза по сравнению с исходным образцом. Потенциал перепассивации лежит для обоих образцов в диапазоне 900 – 1000 мВ. Однако образец меди, облученный с энергией E = 30 кэВ, значительно легче переходит в пассивное состояние (кривая 3, рис. 1). Скорость в области условно активного растворения уменьшается практически в 2 раза.

Наилучшие результаты показал образец меди, подвергнутый ионной бомбардировке с энергией 20 кэВ и дозой облучения 5×10^{16} ион/см^2 (кривая 4, рис. 1). Анодные токи как в области условно активного растворения, так и в области пассивации снижаются в 2,5 – 3 раза по сравнению с необработанным образцом. Таким образом, можно предположить, что для получения наилучших коррозионно–электрохимических характеристик необходимо воздействовать на поверхность либо с большей энергией ионов кислорода, но с меньшей дозой, либо с большей дозой облучения и пониженной энергией ионов. Именно такие режимы облучения способствуют формированию смешанного оксидного слоя, улучшающего антикоррозионные свойства материала подложки.

При ионной имплантации в использованных режимах происходит внедрение кислорода, атомарного и химически связанного, в материал мишени (медь) до концентраций в пределах 5 ат.%. Глубина внедрения и максимум концентрации кислорода зависят от энергии бомбардирующих ионов и дозы имплантации. В результате имплантации на поверхности формируется сверхтонкий поверхностный слой, состоящий из оксидов Cu^{2+}, Cu^{+} и адсорбированного (хемосорбированного) кислорода. В целом химическое состояние меди в поверхностном ионно–модифицированном слое отличается от химического состояния, характерного для стандартных объемных эталонных оксидов Cu^{+} и Cu^{2+}. Внедренный в более глубокие слои приповерхностной области кислород находится в химической связи с медью. Вероятно, внедренный кислород захватывается на дефектах, генерируемых самой ионной бомбардировкой. Таким образом, имплантация ионов кислорода в поверхность медной подложки приводит к образованию оксидов меди в различной степени окисления Cu^{2+} и Cu^{+}, а также различных форм абсорбированного и адсорбированного (в том числе и хемосорбированного) кислорода, что можно формально трактовать как пассивационный слой, состоящий из нестехиометрических оксидных образований меди.

Также имплантации ионов кислорода были подвергнуты образцы сплава «медь – никель». Образец сплава «медь–никель», прошедший облучение имеет исходный бестоковый (стационарный) коррозионный потенциал более положительный, чем необлученный (рис. 2).

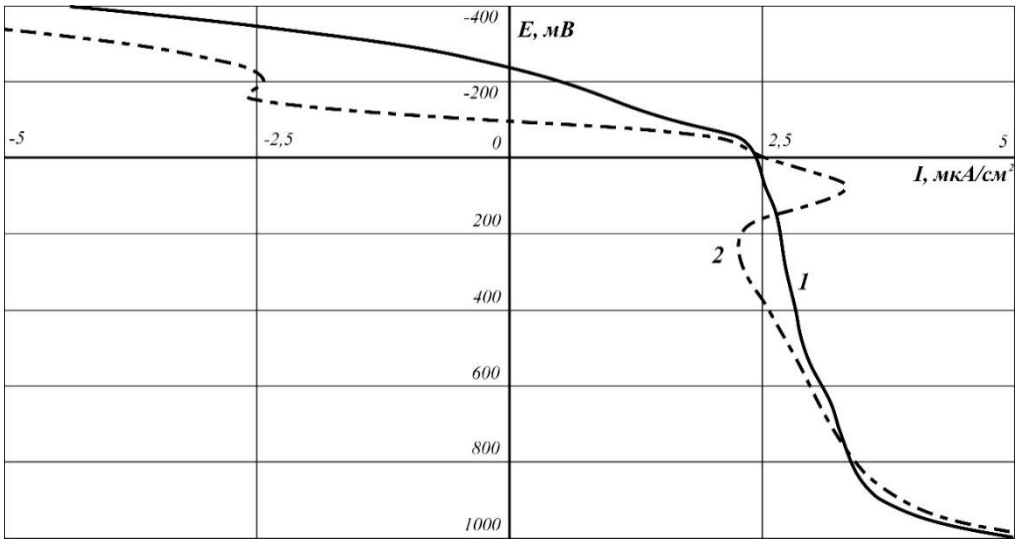


Рисунок 2 – Потенциодинамические кривые образцов сплава Cu–Ni в среде ББР с pH = 7,46: *1* – исходный образец; *2* – образец, облученный ионами кислорода.

Небольшое смещение потенциала в положительную сторону в целом может свидетельствовать о некотором торможении суммарного коррозионного процесса. При анодных потенциалах положительнее 400 мВ скорость анодного процесса на том и на другом образцах практически одинакова. Однако можно заметить, что вблизи коррозионного потенциала на обработанном образце наблюдается некоторый участок продолжения активного растворения поверхности, который тут же переходит в область пассивного состояния. В этом небольшом интервале потенциалов от 200 до 400 мВ ток в пассивном состоянии на облученном образце меньше, чем на необлученном. Возможно это также связано с особенностями строения поверхности сплава после облучения кислородом.

Обработка ионами кислорода поверхности медноникелевых сплавов приводит к модификации их поверхности и созданию сложных адсорбционных и химических, в том числе оксидных слоев, как правило, нестехиометрического состава. В нейтральной среде поверхностные слои практически не изменяют скорости растворения сплава, т.е. не влияют на их коррозионную стойкость.

На рис. 3 представлены потенциодинамические кривые анодной поляризации сплава «медь – марганец» в исходном состоянии и после облучения ионами аргона с различными параметрами в боратном буферном растворе.

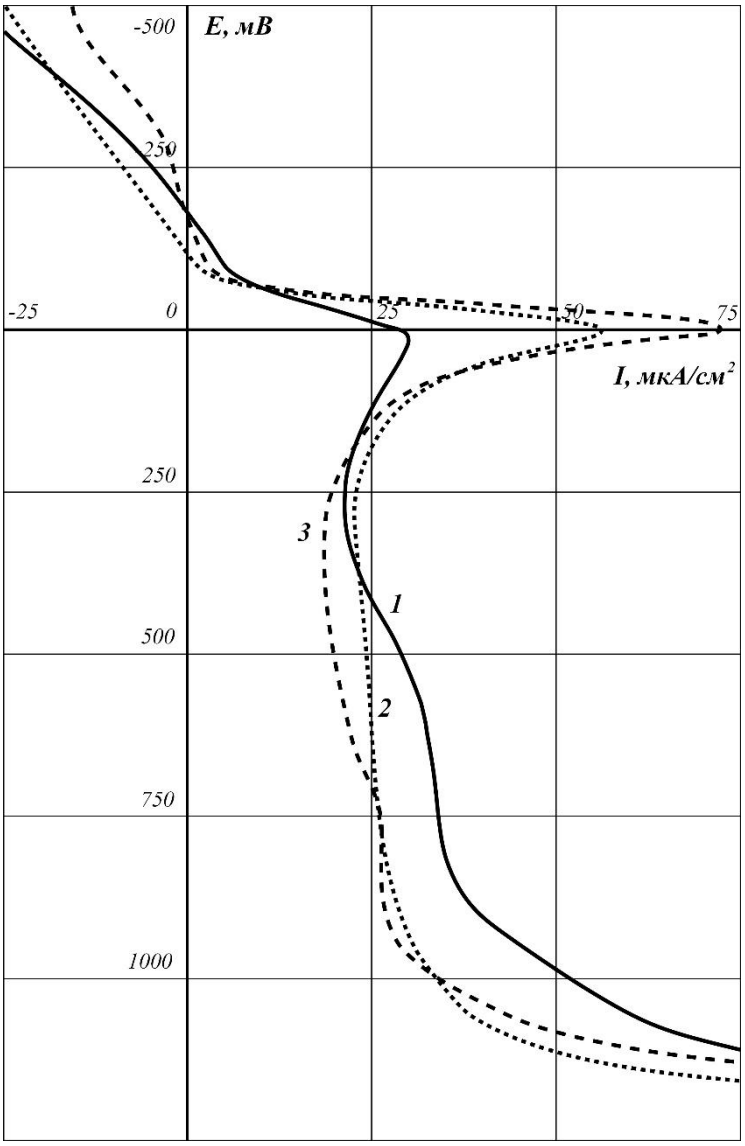


Рисунок 3 – Потенциодинамические кривые образцов сплава Cu–Mn в среде ББР с pH = 7,46: *1* – исходный образец; *2* – образец, облученный ионами аргона 30 кэВ/5×10^{16} ион/см^2; *3* – образец, облученный ионами аргона 30 кэВ/10^{17} ион/см^2.

Потенциодинамическая кривая для образца в исходном состоянии характеризуется двумя участками: первым – так называемым, участком условно активного растворения, вторым – пассивного состояния. Поляризационные кривые для облученных образцов аналогичны, однако после имплантации ионов аргона значительно (2 – 2,5 раза) возрастает ток в области условно активного растворения, что связано с разрыхлением поверхности после обработки. Несмотря на не столь существенное уменьшение токов в пассивной области для обработанных образцов переход происходит при меньших значениях потенциалов, чем способствует повышение поверхностной активности за счет ионной имплантации аргона. Перепассивация же для обработанных образцов наступает при больших значениях потенциалов (на 200 – 250 мВ), чем для исходного образца.

Заключение

В данной работе проведенная совместно с коррозионно–электрохимическими исследованиями РФЭ-спектроскопия показала формирование на поверхности меди, медно–никелевого сплава оксидной пленки, способствующей повышению их коррозионной стойкости. При обработке поверхности медно–марганцевого сплава не происходит формирования покрытия, однако разрыхление поверхности, повышение поверхностной активности также способствует улучшению антикоррозионных свойств обработанных образцов.

Работа выполнена по теме ГЗ № АААА-А17-11722250040-0.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН

Список использованной литературы

1. Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М., Бакиева О.Р. Влияние имплантации кислорода на коррозионно–электрохимические свойства железа // Коррозия: материалы, защита. – 2015. – №10. – С. 1 – 8.

2. Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Гильмутдинов Ф.З. и др. Состав, структура и электрохимические свойства поверхностных слоев армко–железа, легированных углеродом методом ионно–лучевого воздействия на пленки графита // Коррозия: материалы, защита. – 2015. – №11. – с. 1 – 10

3. Кузнецов Ю.И., Гарманов М.Е. О нестационарной кинетике активного растворения и активно–пассивного перехода железа в нейтральных боратных буферных растворах при потенциодинамических условиях // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, №5. – С. 625 – 630.

УДК 620.193.47
ББК 24.58

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СТАЛИ СОСТАВАМИ НА БАЗЕ ОТРАБОТАВШИХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ
STUDY OF THE PROTECTION OF STEEL AGAINST CORROSION BY THE COMPOSITION OF OILWASTE

Карташов Д.В. [1], Зарапина И.В. [1], Осетров А.Ю. [1], Бернацкий П.Н. [2]
D.V. Kartashov [1], I.V. Zarapina [1], A.Yu. Osetrov [1], P.N. Bernatsky [2]

[1]*Тамбовский государственный технический университет* (Россия, г. Тамбов)
[2]*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина* (Россия, г. Тамбов)
[1]*Tambov State Technical University* (Russia, Tambov)
[2]*Tambov State University named after G.R. Derzhavin* (Russia, Tambov)

Аннотация: Целью работы является исследование защитной эффективности консервационных составов на базе отработавших масел различной природы.
Ключевые слова: сталь, пленка, отработанное масло, коррозия, защита.
Abstract: The purpose of work is to study the protective effectiveness of conservation compositions based on used oilwaste of various natures.
Key words: steel, film, oilwaste, corrosion, protection.

Защита от коррозии металлических изделий всегда будет актуальной научной и экономической проблемой промышленности в Российской Федерации. В настоящей работе мы хотели бы рассмотреть способ защиты металлов от окисления, который в том числе решает вопросы экологической безопасности региона, в частности аспекты утилизации отработавших нефтяных масел. По оценкам специалистов в литосферу и гидросферу сбрасывается до 84 % всех отработанных масел [1, 2]. Представляет интерес использовать отработавшие моторные масла для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии.

Актуальность выбранной темы обусловлена с одной стороны необходимостью рационального хранения и использования металлофонда, а с другой стороны возможностью альтернативного применения отработавших нефтяных масел в качестве противокоррозионных композиций.

Цель работы заключается в исследовании защитной эффективности консервационных составов на базе отработавших масел различной природы. К отработанным маслам относят минеральные масла, получаемые из сырой нефти, или синтетические масла, загрязненные химическими и (или) физическими примесями.

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены образцы из стали Ст20 со средней площадью поверхности 14,7092 см^2. Полный химический состав Ст20 следующий: железо (Fe) – до 98%; углерод (C) – от 0,17 до 0,24%; марганец (Mn) – от 0,35 до 0,65%; мышьяк (As) – 0,08%; медь (Cu) – до 0,25%; сера (S) – до 0,04%; фосфор (P) – до 0,04%; хром (Cr) – до 0,25%; никель (Ni) – до 0,25%.

Поверхность стали предварительно подготавливали путем химического травления 2 н. соляной кислотой, механической шлифовки, обезжиривания, после чего образцы сушили в сушильном шкафу и взвешивали на аналитических весах.

В качестве консервационных материалов использовали минеральное (ММО-М) и синтетическое отработанное моторное масло (ММО-С). Оба вида масла отработали не менее 500 мото-ч в сельскохозяйственной технике и представляют собой смесь, состав которой носит усредненный характер. Отработанные нефтепродукты, сдаваемые организациям нефтепродуктообеспечения, по физико-химическим показателям должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики отработанных моторных масел [3]

Наименование показателя	Норма ММО
1. Кинематическая вязкость при 50 °С, мм^2/с или условная вязкость при 20 °С, с	Свыше 35 Свыше 40
2. Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	Не ниже 100
3. Плотность при 20 °С, кг/м^3	Не более 905
4. Массовая доля воды, %	Не более 2
5. Массовая доля механических примесей, %	Не более 1
6. Массовая доля фракций, выкипающих до 340 °С, %	Не более 10
7. Температура застывания фракций, выкипающих выше 340 °С, °С	Не выше -10

При нанесении покрытия изучаемые образцы стали погружались в бюксы с исследуемым маслом при температуре 125 °С, после чего они выдерживались в подвешенном состоянии на воздухе при комнатной температуре в течение 15 минут для стекания избытка масла. В дальнейшем избыток масла снимался механическим путем, и стальные образцы помещались в сушильный шкаф для формирования защитной пленки [4].

Коррозионные испытания осуществлялись в герметичном эксикаторе, в котором с помощью дистиллированной воды поддерживалась 100 % влажность воздуха. Время испытаний составляло 504 часа. После образцы Ст20 механически очищались от масляной пленки и продуктов коррозии, обезжиривались и взвешивались на аналитических весах.

Коррозионные потери оценивали гравиметрическим методом по разнице масс образцов до и после опыта. Скорость коррозии K определяли по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau},$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$, m_1 и m_2 – соответственно массы образцов до и после испытаний, г; S – площадь поверхности образца, см^2; τ – время экспозиции образца, ч.

Для каждого защитного состава, а также на образцах без покрытия, проводили три параллельных измерения.

$$K_{ср.} = \Sigma K_i / n,$$

где n – число параллельных испытаний.

Величина защитного действия масляных композиций определялась по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\%,$$

где K_0 и K – величины скорости коррозии образцов стали без покрытия и с нанесенным консервационным материалом соответственно.

Визуальный осмотр образцов после проведения испытаний показал отсутствие явных очагов коррозионных разрушений.

Были рассчитаны величины скорости коррозии стальных образцов без покрытия, с пленкой ММО-М и ММО-С, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты гравиметрических измерений на стали, покрытой пленками исследуемых композиций в условиях 100% влажности воздуха

τ, ч	$K_{б.п.}$	$K_{ММО-М}$	$K_{ММО-С}$
96	$3{,}47\cdot10^{-6}$	$2{,}66\cdot10^{-6}$	$2{,}34\cdot10^{-6}$
120	$6{,}04\cdot10^{-6}$	$3{,}84\cdot10^{-6}$	$2{,}43\cdot10^{-6}$
312	$8{,}51\cdot10^{-6}$	$4{,}87\cdot10^{-6}$	$2{,}76\cdot10^{-6}$
408	$9{,}67\cdot10^{-6}$	$6{,}99\cdot10^{-6}$	$3{,}15\cdot10^{-6}$
504	$9{,}68\cdot10^{-6}$	$7{,}89\cdot10^{-6}$	$3{,}98\cdot10^{-6}$

В таблице 2 величина $K_{б.п.}$ – скорость коррозии на стали без покрытия; $K_{ММО-М}$ и $K_{ММО-С}$ – скорость коррозии на стали, покрытой пленками минерального и синтетического моторных отработавших масел соответственно.

Зависимость скорости коррозии от времени испытаний представлена на рисунке 1.

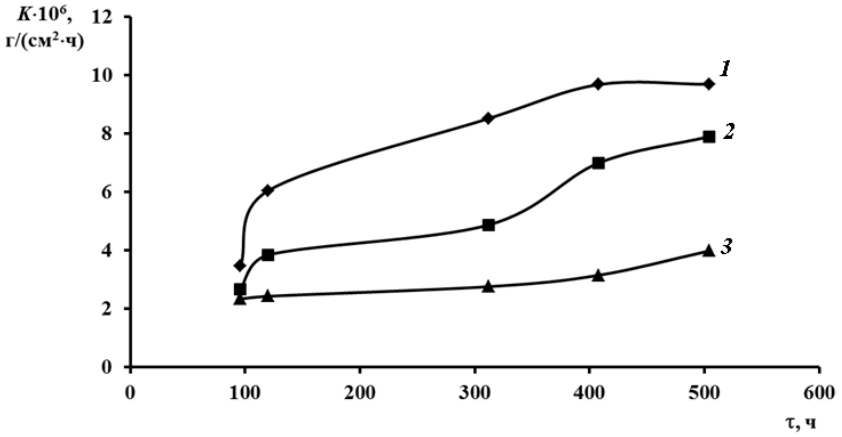


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии от времени испытаний:
1 – сталь без покрытия; *2* – покрытие ММО-М; *3* – покрытие ММО-С

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в течение 504 часов скорость коррозии на образцах стали без покрытия возрастает почти в 3 раза.

При нанесении защитной пленки на начальном этапе исследования (96 часов) оба масла показывают близкие величины защитной эффективности. С увеличением продолжительности эксперимента величина скорости коррозии образцов, покрытых пленкой ММО-М, начинает расти и к моменту окончания исследования (504 часа) превышает скорость на начальном этапе также почти в 3 раза. Применение в качестве консервационного материала синтетического моторного отработанного масла демонстрирует несколько иную картину. Скорость величины коррозии длительное время (312 часов) практически не меняется, а затем начинает плавно возрастать и на момент завершения исследования превышает скорость коррозии на начальном этапе исследования в 1,7 раза.

Таблица 3 – Защитный эффект пленок ММО-М и ММО-С

τ, ч	$Z_{ММО-М}$, %	$Z_{ММО-С}$, %
96	35,3	60,4
120	36,4	59,7
312	32,7	63,5
408	27,7	62,4
504	18,4	58,8

Также были рассчитаны величины защитного эффекта для используемых защитных покрытий. Результаты представлены в таблице 3.

На рисунке 2 показана зависимость защитной эффективности консервационных составов от времени проведения коррозионных испытаний.

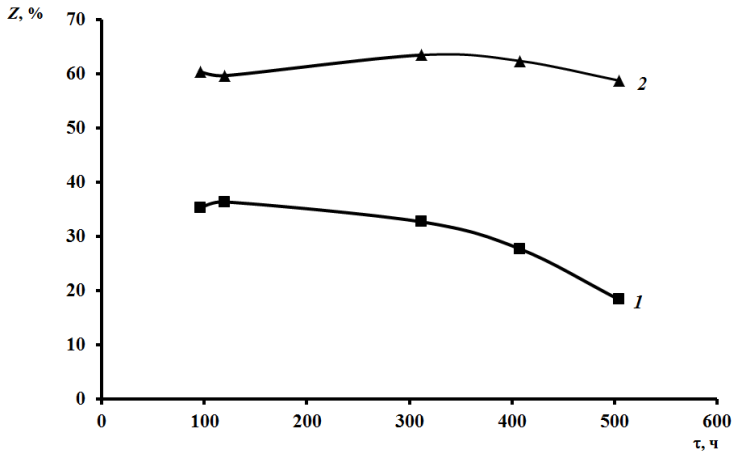


Рисунок 2 – Зависимость защитного эффекта от времени испытаний:
1 – покрытие ММО-М; *2* – покрытие ММО-С

Из таблицы 2 и рисунка 2 видно, что лучший защитный эффект имеет синтетическое моторное масло ММО-С. При продолжительности испытаний до 312 часов защитная эффективность синтетического моторного масла по сравнению с минеральным выше почти в 2 раза. При 408 и 504 ч защитная эффективность минерального нефтяного масла по сравнению с начальным периодом испытаний падает в 1,5 – 2 раза (рисунок 2, кривая 1). Защитный же эффект синтетического моторного отработанного масла сохраняет значение около 60 % в течение всего периода исследования и к концу испытаний превышает защитную эффективность минерального масла почти в 3 раза (рисунок 2, кривая 2).

Подобную картину можно объяснить следующим образом. Снижение защитной эффективности минерального моторного отработанного масла, очевидно, связана с тем, что пленка консервационных материалов, покрывающая металл, не является надежным барьером и вполне проницаема для водяных паров. Следует полагать, что в масляной композиции, образующей барьерный слой, имеются несплошности, через которые осуществляется подвод электролита.

Повышенный защитный эффект синтетического моторного отработанного масла по сравнению с минеральным можно объяснить тем, что в природном нефтяном масле ММО-М повышено содержание неорганических соединений (неорганических кислот, солей и других веществ), которые усиливают агрессивность коррозионной среды.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для создания консервационных материалов на базе отработавших моторных масел, создаваемых для защиты металлоизделий при их эксплуатации и хранении.

Список использованной литературы

1. Радкевич М.В., Шипилова К.Б. Эколого-экономические проблемы использования отработанного моторного масла автомобилей // Universum: технические науки. 2019. № 1(58). http://7universum.com/ru/tech
2. Сурин С.А. Отработанные масла: вторая жизнь // Мир нефтепродуктов. 2000. № 2. С. 22-24.
3. ГОСТ 21046-2015. Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия. – Введ. 2017-01-01. М.: Стандартинформ, 2016. 7 с.
4. Шель Н.В., Панфилова Ю.В., Бернацкий П.Н., Акользин А.П. Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии стали отработавшими моторными маслами // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1 (63). С. 60 – 65.

References

1. M.V. Radkevich, K.B. SHipilova. Ecological and economic problems of using used motor oil // Universum: technical science. 2019. № 1(58). http://7universum.com/ru/tech
2. Surin, S.A. Used oils: second life // World of petroleum products. 2000. № 2. C. 22-24.
3. GOST 21046-2015. Used petroleum products. General specification. 2017-01-01. M.: Standartinform, 2016. – 7 p.

4. Shel N.V., Panfilova Yu.V., Bernatsky P.N., Akolzin A.P. Some problems of inhibition of atmospheric corrosion have become spent motor oils // Practice of anti-corrosion protection. 2012. № 1 (63). P. 60 - 65.

УДК 620.193.004.2
ББК 34.66

КОМПЛЕКСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙНА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ
COMPREHENSIVE TESTING OF ALLOY STEELS FOR RESISTANCE TO PITTING CORROSION

Ковалюк Е.Н.[1], Горевая М.А.[2]
E.N. Kovalyuk [1], M.A. Gorevaya [2]

[1]*Ангарский государственный технический университет (Россия, г. Ангарск)*
[2]*Ангарская нефтехимическая компания (Россия, г. Ангарск)*
[1]*Angarsk state technical University (Angarsk, Russia)*
[2]*Angarsk petrochemical company(Angarsk, Russia)*

Аннотация: проведена оценка склонности к питтинговой коррозии ряда легированных сталей. Установлено, что возрастание питтингостойкости коррелирует с увеличением содержания хрома и никеля в сталях.
Ключевые слова: питтинг, потенциал питтингообразования, аустенит, легирующие компоненты.
Abstract: the tendency to pitting corrosion of a number of alloyed steels was evaluated. It was found that the increase in pitting resistance correlates with an increase in the content of chromium and Nickel in steels.
Keywords: pitting, pitting potential, austenite, alloying components.

Питтинговая коррозия нержавеющих сталей активно изучается в хлоридсодержащих и смешанных средах. В основном это электрохимические испытания. Для аустенитных сталей различного химического состава и значения эквивалента стойкости к питтинговой коррозии установлены критические концентрации хлоридов, вызывающие инициирование и развитие питтинговой коррозии, как функции температуры [1]. Установлено, что при электрохимическом исследовании питтинговой коррозии, влияние скорости развертки на потенциал коррозии, потенциал питтингообразования и размер петли гистерезиса невелико. Чувствительность нержавеющей стали 08Х18Н10 к питтинговой коррозии повышается при увеличении температуры, но понижается с увеличением pH [2]. На основании анализа параметров, характеризующих поведение сталей в условиях эксплуатации систем горячего водоснабжения, по питтингостойкости их можно представить в виде ряда:

08Х17Н13М2 >10Х17Н13М3Т>10Х17Н13М2Т > 12Х18Н10Т > 10Х14АГ15 [3].

Модель точечных дефектов прошла три этапа в своем развитии. В модели первого поколения принималось, что пассивная пленка – это единый слой дефектного оксида, который содержит катионные и кислородные вакансии, возникающие и исчезающие на границах раздела металл/пленка и пленка/раствор. Однако эта модель не учитывает свойств пассивных металлов, контактирующих с водными средами; поэтому была предложена модель второго поколения. Она основана на предположении о двухслойной структуре пленки, включающей дефектный оксидный или гидроксидный барьерный слой, растущий внутрь металла, и внешний слой, образующийся вследствие взаимодействия катионов, пересекающих барьерный слой, с частицами коррозионной среды. К дефектам были отнесены межузельные ионы металла; учитывалось также растворение барьерного слоя, а реакции подразделялись на сохраняющие и не сохраняющие кристаллическую решетку. Недавно была предложена модель третьего поколения, которая распространяет теорию на случаи, где внешний слой имеет такое высокое сопротивление, что именно он определяет импеданс границы раздела и, следовательно, скорость коррозии. В настоящее время

разрабатывается модель четвертого поколения, которая сможет описывать пассивность сплавов.

Остается актуальным вопрос о выборе стали, которая могла бы применяться в условиях питтинговой коррозии и при этом являться доступной по цене для производственников. С целью решения этого вопроса проводились следующие испытания.

В ходе исследований определена стойкость сталей к питтинговой коррозии химическим, металлографическим и электрохимическим методами.

Испытания химическим и электрохимическим методами проводились по ГОСТ 9.912-89 [4], составы растворов представляли собой:

– для химического метода – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (массовая доля – 10 %);

– для электрохимического метода – среда типа упрощенной морской воды (0,5 моль/л NaCl).

Были изучены коррозионно-электрохимические характеристики нескольких марок высоколегированных сталей, определена средняя условная скорость питтинговой коррозии (V_m) (таблица 1), которая, вместе с другими показателями питтингостойкости, позволяет сделать вывод об устойчивости стали к локальному разрушению:

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \quad \tau} \quad 10^4, \; г/(м^2 \quad ч)$$

где Δm – суммарная потеря массы образцов одной серии, г;

S – суммарная площадь поверхности образцов одной серии, см^2;

τ – продолжительность испытаний, ч.

Таблица 1 – Результаты химических испытаний легированных сталей на стойкость к питтинговой коррозии

Марка стали	Номер образца в серии	Δm_i	Δm	S_i	S	V_m
12Х18Н10Т	1	0,0754	0,2239	19,26	56,42	7,94
	2	0,0748		18,82		
	3	0,0737		18,34		
12Х15Г9НД	1	0,0520	0,1682	12,51	39,15	8,59
	2	0,0596		13,73		
	3	0,0566		12,92		
40Х13	1	0,3669	1,1074	19,00	57,00	38,86
	2	0,3807		19,00		
	3	0,3598		19,00		
03Х17Н14М3	1	0,0661	0,1975	23,42	69,60	5,68
	2	0,0636		23,80		
	3	0,0678		22,38		

Выяснено, что самую высокую среднюю условную скорость питтинговой коррозии имеет сталь 40Х13, которая содержит в качестве легирующего элемента только хром, причем в минимальном количестве, чтобы обеспечить первый порог устойчивости. Разница между значениями условной скорости питтинговой коррозии сталей 12Х18Н10Т и 12Х15Г9НД невелика. Наибольшую стойкость к питтинговой коррозии показала сталь 03Х17Н14М3, легированная хромом, никелем, молибденом.

Структура стали определяет ее свойства, поэтому была изучена микроструктура образцов после выдержки в условиях, способствующих возникновению питтинговой коррозии. При проведении испытаний руководствовались ГОСТ 9.908-85 [5]. Испытания проводили на продольных и поперечных шлифах, используя микроскоп Olympus (модель GX51) при увеличении в 100 раз. Оценку характера коррозионных поражений и определение типа коррозии проводили после обработки образцов в травильном растворе и получения

микрофотографий образцов. Микрофотографии образцов сравнивали с типовыми схемами коррозионного поражения [6], результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Определение характера коррозионного разрушения сталей

Марка стали	Размер коррозионного разрушения		Характеристика структуры стали
	ширина	глубина	
12Х18Н10Т	74	51	аустенит, карбиды; квадратные пластины *TiC*, выделившиеся в аустените, располагаются в виде разомкнутых цепей
12Х15Г9НД	53	235	аустенит легированный
40Х13	49	92	мартенсит, карбиды и незначительное количество остаточного аустенита
03Х17Н14М3	53	25	аустенит легированный

Можно отметить, что коррозионные повреждения присутствуют на торцевой и продольной поверхностях образцов для всех изученных марок сталей. Сопоставление ширины и глубины коррозионных разрушений образцов, позволяет сделать вывод, что стали 12Х18Н10Т и 03Х17Н14М3 подвергаются язвенной, а стали 40Х13 и 12Х15Г9НД – питтинговой коррозии.

Химический состав сплавов оказывает существенное влияние на их питтингостойкость. Чем выше в стали содержание хрома, никеля и чем меньше – углерода, тем больше ее сопротивляемость питтинговой коррозии [7].

В результате электрохимических испытаний, проведенных согласно ГОСТ 9.912-89 [4] в растворе хлорида натрия (0,5 моль/л) с использованием потенциостата IPC-Pro MF, были получены электрохимические характеристики коррозионного процесса и базисы питтингостойкости для сталей 40Х13 и 12Х15Г9НД, которые подвергаются питтинговой коррозии. Для сравнения с ними испытана сталь 12Х18Н10Т [8, 9]. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты электрохимических испытаний на стойкость к питтинговой коррозии

Электрохимические характеристики		12Х18Н10Т	12Х15Г9НД	40Х13
Потенциал свободной коррозии, E_{cor}, В		0,163	0,090	–0,292
Минимальный гальваностатический потенциал, E_{pc} , В		0,276	0,117	–0,130
Потенциал питтингообразования, E_b, В		0,380	0,208	–0,082
Потенциал репассивации, E_{rp}, В		0,281	0,155	–0,152
Показатели питтингостойкости	Основной базис питтингостойкости, ΔE_{pc}, В	0,114	0,027	0,422
	Дополнительный базис питтингостойкости, ΔE_{rp}, В	0,218	0,118	0,141
	Дополнительный базис питтингостойкости, ΔE_b, В	0,119	0,065	0,210
Содержание Cr, %		17,0–19,0	14,0–16,5	12,0–14,0
Содержание Ni, %		9,0–11,0	1,0–1,5	≤0,8

Сталь 12Х18Н10Т имеет высокое значение потенциала питтингообразования, что свидетельствует о стабильности пассивной пленки в условиях испытаний. Можно отметить существование корреляции между увеличением концентраций хрома и никеля в

легированных сталях и ростом минимального гальваностатического потенциала и потенциала репассивации. Исследованные стали можно расположить по увеличению потенциалов E_{pc} и E_{rp} в виде ряда: 40Х13, 12Х15Г9НД, 12Х18Н10Т [11, 12].

Максимальную коррозионную стойкость по результатам электрохимических испытаний имеет сталь 12Х18Н10Т. В работе А.Г. Тюрина [12] отмечается, что пассивность нержавеющей стали 12Х18Н10Т связана с образованием защитной пленки шпинели хромита железа $FeCr_2O_4$ на аустените. Титан, имеющийся в стали 12Х18Н10Т, частично расходуется на реакцию с углеродом, поэтому содержание титана в аустените мало и его недостаточно для образования сплошного пассивирующего слоя оксидов. Значит термодинамически возможно лишь вхождение титана в виде $FeTiO_4$ в состав хромита железа $FeCr_2O_4$.

При легировании стали вместо никеля марганцем (5–14%) удается получить более дешевую листовую аустенитную сталь. Однако, по мнению А.М. Сухотина [13], марганец не входит в состав смешанной шпинели на основе хромита железа, то есть не участвует в первичной пассивации сталей. Некоторые авторы отмечают положительное влияние азота, как легирующего элемента на стойкость аустенито-ферритной стали к питтинговой коррозии. Это объясняется репассивацией питтингов ионами NH_4^+, образующимися при растворении стали. В стали 12Х15Г9НД ниже содержание никеля и выше содержание азота, чем в стали 12Х18Н10Т, этим, очевидно, объясняется уменьшение граничных потенциалов 12Х15Г9НД и более легкая репассивация этой стали.

Согласно ГОСТ 9.912–89, питтингостойкость тем выше, чем выше значения базисов питтингостойкости. Все электрохимические показатели питтингостойкости для стали 12Х15Г9НД ниже, чем для 12Х18Н10Т. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что, хотя для этих сталей различие между значениями средней условной скорости питтинговой коррозии небольшое, вероятность образования питтингов на стали 12Х15Г9НД выше. Позитивную роль в повышении устойчивости стали при ее легировании играет не увеличение толщины пассивной пленки, а уменьшение ее дефектности и электропроводности, повышающее долю скачка потенциала в ней. Для изученных сталей возрастание питтингостойкости коррелирует с увеличением содержания хрома и никеля в сталях, что согласуется с литературными данными. Введение титана и молибдена в состав сталей изменяет характер коррозионного разрушения, для сталей 12Х18Н10Т и 03Х17Н14М3 наблюдается не питтинговая, а язвенная коррозия.

Список использованной литературы

1. Харина И.Л., Зубченко А.С., Гутарева А.С., Сафонов И.А., Иванова Е.Г., Давыдова Н.В., Дуб А.В. Сравнительные исследования условий возможного использования аустенитных нержавеющих сталей для конденсаторных труб теплообменников АЭС // Коррозия: материалы и защита. М., 2014. №3. С. 6–13.

2. Werming Tian. Zhongguo fushi yu fanghu xuebao / Tian Werming, Du Nan, Zhao Qing // Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection. – 2012. – №5. – С. 431-436.

3. Сахненко, Н.Д. Анализ питтингостойкости нержавеющих сталей в системах горячего водоснабжения / Н.Д. Сахненко, П.А. Капустенко, М.В. Ведь, С.Г. Желавский // Защита металлов. – 1998. – Том 34. – № 64 – С. 378–383.

4. ГОСТ 9.912-89 (СТ СЭВ 6446-88) Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии

5. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.

6. Сокол И.Я., Ульянин Е.А., Фельдгандлер Э.Г. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас. М.: Металлургия. 1989. 400 с.

7. Томашов Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия. 1993. 360 с.

8. Ковалюк Е.Н., Матвиенко М.А. Исследование коррозионного поведения арматурных и легированных сталей в среде, моделирующей поровую жидкость бетона // Коррозия: материалы, защита. 2013. №5. С. 16–21.

9. Ковалюк Е.Н., Горевая М.А., Тумурова В.П. Изучение питтинговой и межкристаллитной коррозии сталей 12Х18Н10Т и 12Х15Г9НД // Коррозия: материалы, защита. 2014. №7. С 27–32.
10. Тумурова В.П., Матвиенко М.А., Ковалюк Е.Н. Влияние легирующих элементов на питтингостойкость сталей // Наука. Технологии. Образование: Сборник научных трудов АГТА. 2013. С. 131–134.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Стрельникова К.О. Особенности защитного действия ингибиторов в условиях сероводородной коррозии сталей на примере продукта АМДОР ИК-10 // Коррозия: материалы и защита. 2012. №5. С. 27–34.
12. Тюрин А.Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали 12Х18Н10Т // Защита металлов. 2004. №3. С. 263–271.
13. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия. – 1989. – 320 с.

УДК 620.197.3
ББК 34.662

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ ОКСАЗОЛИДИН-2-ОНАМИ
STUDY OF THE MECHANISM OF INHIBITION OF CORROSION OF STEEL OXAZOLIDIN-2-ONAMI

Ковалюк Е.Н.[1], Лобанова Н.А.[2]
E.N. Kovalyuk [1], N.A. Lobanova [2]

[1]*Ангарский государственный технический университет (Россия, г. Ангарск)*
[2] *Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (Россия, г. Иркутск)*
[1]*Angarsk state technical University (Angarsk, Russia)*
[2] *Irkutsk Institute of chemistry A. E. Favorsky (Irkutsk, Russia)*

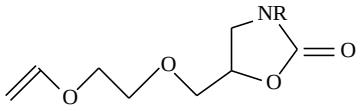
Аннотация. Представлены результаты гравиметрического и электрохимического исследования оксазолидин-2-онов в качестве ингибиторов коррозии стали в 20 % соляной кислоте. Получены уравнения регрессии, связывающие защитный эффект с температурой раствора и концентрацией ингибитора. Установлено, что влияние оксазолидин-2-онов на катодную и анодную реакции коррозионного процесса обусловлено строением заместителя при атоме азота оксазолидинонового кольца.
Ключевые слова: ингибитор, оксазолидин-2-оны, сталь, соляная кислота.
Abstract. The results of gravimetric and electrochemical studies of oxazolidin-2-ones as corrosion inhibitors of steel in 20% hydrochloric acid are presented. Regression equations relating the protective effect to the solution temperature and inhibitor concentration are obtained. It was found that the effect of oxazolidin-2-ones on the cathode and anode reactions of the corrosion process is due to the structure of the substituent at the nitrogen atom of the oxazolidinone ring.
Keywords: inhibitor, oxazolidin-2-ones, steel, hydrochloric acid.

Во многих областях промышленного производства и технологических процессах используются кислоты и кислые среды: при растворении в кислотах минеральных отложений теплообменного и теплоэнергетического оборудования, удалении окалины с металлоизделий перед нанесением гальванических покрытий, солянокислотных обработках нефтяных и газовых скважин с целью получения дополнительного притока углеводородсодержащей продукции.

Одним из наиболее эффективных способов защиты от коррозии в кислых средах является применение ингибиторов. По сравнению с другими методами защиты от коррозионного разрушения он имеет ряд преимуществ: не требуется изменения существующих технологических процессов, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, сокращаются простои оборудования, возможна замена дефицитных дорогостоящих сталей обычными углеродистыми.

Нами были изучены в качестве ингибиторов N-замещенные 5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-оны, полученные в Иркутском институте химии имени А. Е. Фаворского СО РАН. В настоящее время оксазолидин-2-оны стали предметом интенсивных исследований, что обусловлено интересными физико-химическими свойствами и высокой реакционной способностью этих соединений, а также возможностями широкого применения их в различных областях практической деятельности [1].

Нами был изучен ряд оксазолидин-2-онов, имеющих приведенную ниже структурную формулу и отличающихся строением заместителя при атоме азота:

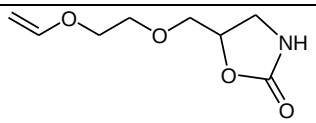
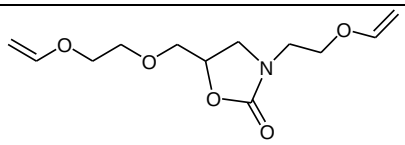


Установлено [2], что изученные оксазолидин-2-оны в растворе соляной кислоты ингибируют коррозию стали. Наиболее эффективными ингибиторами являются 3-циклогексил-5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-он и 3-фенил-5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-он. Эти соединения кроме оксазолидинонового цикла и винилокси-группы содержат крупные заместители (циклогексил и фенил) в N-положении оксазолидин-2-онового кольца.

Можно предположить, что при адсорбции на поверхности металла, эти соединения способны экранировать большую часть поверхности металла и затруднять восстановление ионов водорода на поверхности стали.

В настоящей работе представлены результаты оценки влияния температуры на эффективность двух представителей оксазолидин-2-онов (таблица 1). Исследования проводили гравиметрическим методом [3] в 20 %-ном растворе соляной кислоты, используя образцы из стали Ст.20. Защитный эффект рассчитан через значения массового показателя скорости коррозии в неингибированном и ингибированном растворах. По уравнению Аррениуса определена эффективная энергия активации [4].

Таблица 1 – Защитный эффект оксазолидин-2-онов при концентрации 0,01 моль/л

Шифр ингибитора	Формула соединения	Защитный эффект, % при температуре		Эффективная энергия активации кДж/моль
		25 °С	55 °С	
А1	 5-{[2-(Винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-он	70,0	62,6	47,9
А2	 5-{[2-(Винилокси)этокси]метил}-3-[2-(винилокси)этил]-1,3-оксазолидин -2-он	73,4	63,0	65,7

Примечание: в неингибированном растворе эффективная энергия активации составила 47,2 кДж/моль.

Выяснено, что при введении ингибитора, эффективная энергия активации возрастает, это свидетельствует о торможении коррозионного процесса в ингибированном растворе. Так как эффективная энергия активации более 40,0 кДж/моль, можно сделать вывод, что эти затруднения обусловлены, вероятнее всего, замедлением электрохимической стадии коррозионного процесса.

Для оценки влияния температуры и концентрации ингибитора на защитный эффект, был проведен полный двухфакторный эксперимент, получены уравнения регрессии, установлена их адекватность. В приведенных в таблице 2 уравнениях регрессии y – защитный эффект, %; X_1 –температура, °С; X_2 – концентрация ингибитора, моль/л.

Таблица 2 – Уравнения регрессии

Шифр ингибитора	Уравнения регрессии
А1	$y = 70{,}895 - 2{,}81 \cdot X_1 + 4{,}59 \cdot X_2$
А2	$y = 76{,}623 - 4{,}625 \cdot X_1 + 8{,}425 \cdot X_2$

Установлено, что с увеличением температуры, защитный эффект ингибиторов А1 и А2 снижается, а с повышением концентрации ингибитора защитный эффект возрастает. На защитный эффект добавки А2 повышение температуры и концентрации ингибитора оказывает большее влияние, добавка А1 менее восприимчива к влиянию этих факторов.

Для изучения влияния ингибитора на анодную и катодную реакции коррозионного процесса проведены потенциодинамические измерения и получены зависимости тока от потенциала. Использован потенциостат IPC-Pro MF и стеклянная трехэлектродная электрохимическая ячейка, со стальным рабочим, вспомогательным платиновым электродами и хлоридсеребряным электродом сравнения.

В координатах «Поляризация–логарифм плотности тока» построены поляризационные кривые, выполнена их обработка. Защитный эффект коррозионного процесса (Z, %) рассчитан через плотность тока коррозии. Защитный эффект анодного и катодного процессов определен через значения анодной и катодной плотностей тока, полученные по графику при смещении потенциала от коррозионного на 20 мВ в анодную и катодную сторону (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты электрохимических испытаний стали в растворе HCl при концентрации ингибиторов 0,01 моль/л

Присутствие ингибитора	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, мА/см^2	Z, %	i_a, мА/см^2	Z_a, %	$i_к$, мА/см^2	$Z_к$, %
–	-108,28	3,98	-	0,79	-	0,89	-
инг.А1	-158,28	1,58	60,3	0,35	55,7	0,39	56,2
инг.А2	-173,28	2,51	36,9	0,47	40,5	0,39	56,2

Установлено, что в солянокислом растворе с ингибиторами А1 и А2 коррозионный потенциал стали Ст.20 смещается в отрицательную сторону по сравнению с контрольным (неингибированным) раствором (таблица 3). В зависимости от природы заместителей при атоме азота, наблюдается преимущественно ингибирование катодного процесса (ингибитор А2) или смешанное действие ингибитора (ингибитор А1). При введении в молекулу оксазолидин-2-онов винилоксиэтильного заместителя в положение 3 (инг. А2), защитный эффект ингибитора возрастает. Эта зависимость отмечена при температурах 25 и 55^0 С.

Механизм действия, эффективность, восприимчивость к внешним факторам N-замещенных 5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-онов определяются особенностями их химического строения.

Список использованной литературы:

1.Беловежец Л.А., Лобанова Н.А., Садыков Е.Х., Станкевич В.К. N-замещенные 5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-оны – новые антибактериальные агенты // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. №3. С. 21-25.

2. Васютина А.А., Ковалюк Е.Н., Лобанова Н.А. Ингибирование коррозии стали в соляной кислоте оксазолидин-2-онами // Сборник научных трудов молодых ученых и студентов. Ангарск: АнГТУ. 2018. – С. 3-5.

3. ГОСТ 9.505-86 ЕСЗКС. Ингибиторы кислотной коррозии. Методы испытаний защитной способности при кислотном травлении металлов.

4. Томашов Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденеева М.А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия. 1971. 280 с.

УДК 620.197.5
ББК 24.57

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ НА ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

THE INFLUENCE OF AMINOACETIC ACID CONCENTRATION IN THE SOLUTION ON THE PROTECTIVE ABILITY OF GALVANIC ZINC COATINGS ALLOYED WITH NICKEL AND COBALT

Сергеев С.М., Ченцова Е.В.
S.M. Sergeev, E.V. Chentsova

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (Россия, г. Саратов)
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Russia, г. Saratov)

Аннотация. в работе показано положительное влияние повышения содержания аминоуксусной кислоты в сульфатном растворе на морфологию и коррозионную стойкость гальванических цинковых покрытий, легированных никелем и кобальтом.
Ключевые слова: гальваническое защитное покрытие, гальванический сплав.
Annotation. the work shows the positive effect of an increase in the aminoacetic acid content in a sulfate solution on the morphology and corrosion resistance of galvanic zinc coatings alloyed with nickel and cobalt.
Keywords: galvanic protective coating, electroplated alloy.

Гальванические сплавы находят широкое применение в различных областях техники в качестве защитных покрытий конструкционных материалов. Бинарные сплавы на основе цинка с металлами подгруппы железа превосходят литые сплавы по экономичности (за счет меньшей толщины) и чистоте осадка [1,2]. Известно, что сплавы цинк-никель (содержание Ni - 10…20 %) обладают хорошей коррозионной стойкостью и защитным действием по отношению к стали и создают эффект ее гальванической защиты [3,4]. Покрытия сплавом Zn-Co также улучшают стабильность цинка уже при низком содержании кобальта ~ 1 % [5]. Соосаждение Ni и Co с Zn позволяет объединить достоинства покрытий Zn-Ni и Zn-Co в тройном сплаве Zn-Ni-Co [6,7]. Коррозионные свойства сплава определяются его составом, структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от условий формирования. Целью работы было исследовать влияние содержания в растворе аминоуксусной кислоты на формирование и защитные свойства сплава Zn-Ni-Co.

Электролитами служили сульфатные растворы состава, моль/л: $ZnSO_4$ 0,21, $NiSO_4$ 0,12, $CoSO_4$ 0,07, Na_2SO_4 0,5, NH_2CH_2COOH X. Для приготовления растворов использовались реактивы марки «х.ч.». Осаждение проводили на стальную подложку (Ст 45). Анодом служил графит. Предварительная подготовка стальных электродов заключалась в обезжиривании в органическом растворителе, травлении в 10 %-ном растворе HCl и промывке в дистиллированной воде. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (х.с.э) сравнения. Осаждение покрытия проводилось при температуре 22-25^{0}С катодным током 5-15 мА/см^2. Электрохимические измерения выполнены с помощью потенциостата Р-8S. Анализ состава электроосажденного сплава осуществляли рентгенофлуоресцентным методом с помощью портативного анализатора X-MET 7500 с точностью ± 0,005 %. Микроструктурные исследования выполнены с помощью микроскопа AXIO Imager A2m. Значение выхода по току образцов определяли гравиметрическим методом с точностью ±0,0001 г. Определение защитной способности полученных покрытий проводили двумя способами: по экспресс-методике и путем определения массового показателя коррозии (Км) по изменению массы образцов после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 24 часов. При использовании экспресс-методики защитная способность электроосажденного покрытия оценивалась по величине

области пассивного состояния на E,i-кривых (ΔE) при снятии в 3%-растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с.

В составе раствора осаждения сплава Zn-Ni-Co варьировали содержание аминоуксусной кислоты (NH_2CH_2COOH), выполняющей функцию комплексообразующей и буферной добавки. При формировании электролитического покрытия в гальваностатическом режиме электролиза минимальная поляризация процесса отмечена при содержании глицина в растворе 0,7 и 0,9 моль/л (рис.1). В растворе с концентрацией $C(NH_2CH_2COOH)$ = 0,5 моль/л не обеспечивается буферное действие добавки на процесс электроосаждения, получены образцы с аномальным выходом по току 104…106 %. Более отрицательные электродные потенциалы в этом растворе могут быть обусловлены формированием гидроксидов восстанавливающихся ионов металлов и осложнением разряда этих частиц. Таким образом, завышенные значения выхода по току образцов могут быть связаны с включением гидроксидов ионов металлов, образующихся в приэлектродном слое раствора, в состав гальванического осадка.

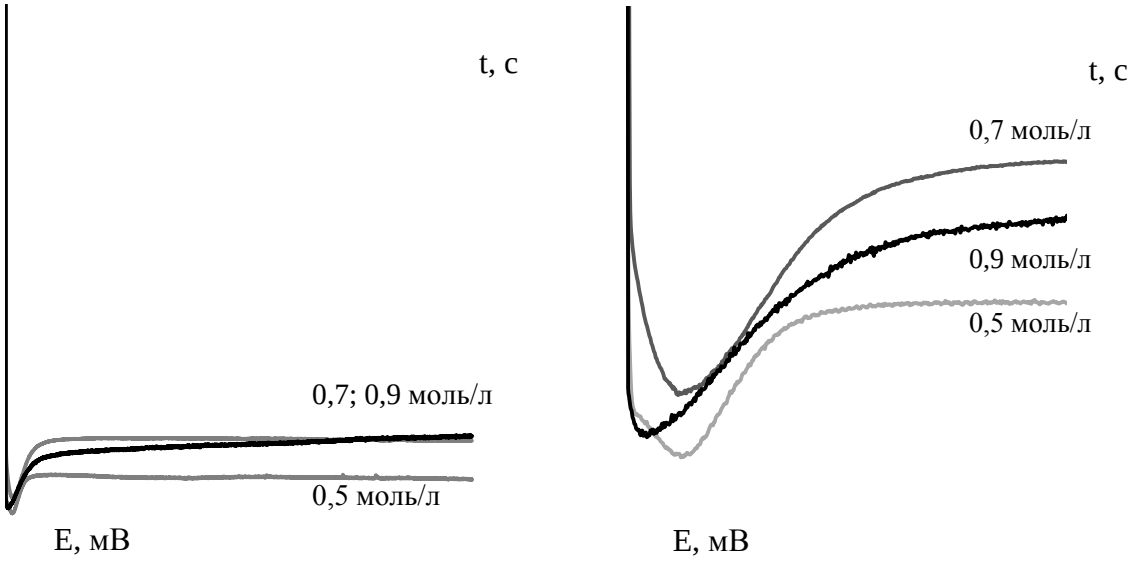


Рисунок 1 – Влияние содержания аминоуксусной кислоты в растворе на ход E,t–кривых электроосаждения покрытия цинк-никель-кобальт на сталь током 10 мА/см^2

Показано, что с течением времени соотношение скорости восстановления ионов металлов на электроде изменяется. Влияние концентрации глицина на состав осадка проявляется при его толщине ~10 мкм: при увеличении концентрации аминокислоты от 0,5 до 0,9 моль/л повышается содержание никеля (w_{Ni}) в осадке на 3…5 %. При толщине покрытия 17..20 мкм влияние состава раствора менее значимо. При токе осаждения 5 мА/см^2 увеличение w_{Ni} = ~ 4,5%, при токах осаждения 10-15 мА/см^2 – w_{Ni} = ~ 1 %. На содержание кобальта в сплаве влияния тока осаждения, содержания аминоуксусной кислоты в растворе, толщины исследованных образцов не отмечено.

Содержание аминоуксусной кислоты в растворе также оказывает влияние на морфологию гальванического осадка Zn-Ni-Co. Согласно микроструктурным исследованиям при повышении содержания NH_2CH_2COOH в растворе снижается пористость осадков, формируются более однородные электролитические покрытия (рис.2). При росте тока осаждения увеличивается интенсивность выделения водорода и повышается степень дефектности покрытий. В отличие от морфологии осадков, полученных в растворах с более высоким содержанием глицина, при его концентрации 0,5 моль/л поверхность образцов характеризуется более крупными дефектами.

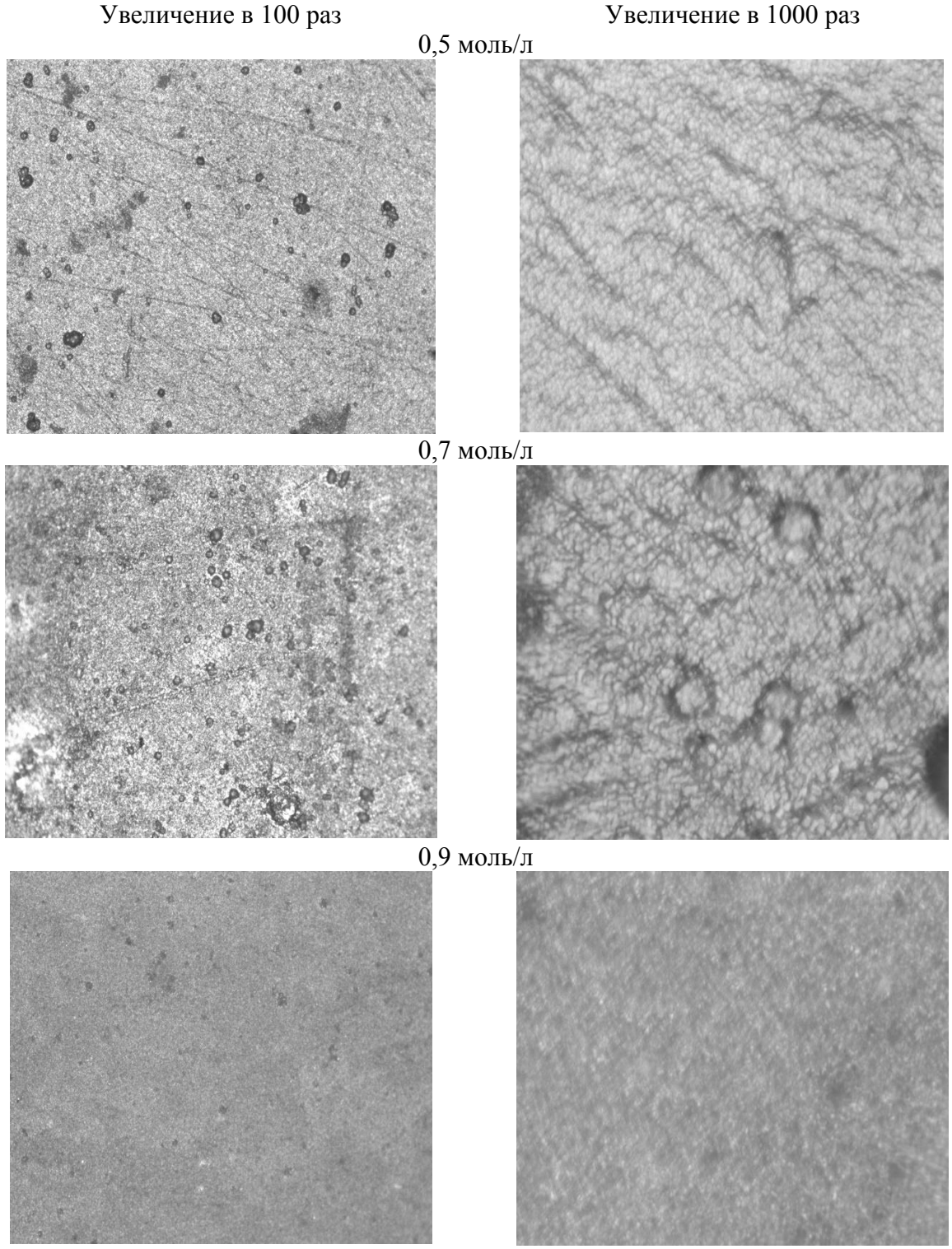


Рисунок 2 – Влияние содержания аминоуксусной кислоты в растворе на микроструктуру покрытий Zn-Ni-Co на стали, осажденных током 10 мА/см^2

Исследование защитной способности полученных покрытий Zn-Ni-Co на стали в 3%-ном растворе NaCl проводили по экспресс-методике для образцов толщиной ~10 мкм. Согласно полученным данным, область пассивного состояния (ΔЕ) осадков, полученных в растворе с содержанием аминоуксусной кислоты 0,5 моль/л, составила 0,52…0,63 В, при $C(NH_2CH_2COOH)$ = 0,7 моль/л величина ΔЕ принимала значение 0,60…0,71 В и при $C(NH_2CH_2COOH)$ = 0,7 моль/л значение ΔЕ составляло 0,70…0,77 В.

Анализ коррозионной стойкости путем определения массового показателя коррозии гальванических покрытий также показал зависимость величины этой характеристики защитной способности образцов от содержания аминоуксусной кислоты в растворе осаждения сплава. Показатель Км определяли для образцов покрытий сплавом цинк-никель-кобальт на стали толщиной 17…20 мкм. После коррозионных испытаний в течение суток для образцов, полученных током осаждения 5 мА/см^2, при повышении концентрации NH_2CH_2COOH в электролите осаждения значение Км повысилось от 0,25 до 0,54 г/(ч·м^2), при токе осаждения 10…15 мА/см^2 величина Км снизилась от 0,39 до 0,28 и от 0,43 до 0,31 г/(ч·м^2), соответственно. После коррозионных испытаний в течение вторых суток было отмечено снижение скорости коррозии полученных осадков Zn-Ni-Co на стали при увеличении содержания аминоуксусной кислоты в растворе независимо от тока осаждения гальванических покрытий. При изменении состава раствора осаждения образцов величина Км уменьшилась от 0,11±0,02 г/(ч·м^2) до 0,07±0,02 г/(ч·м^2).

Таким образом, наиболее равномерные и коррозионностойкие покрытия сплавом Zn-Ni-Co на стали получены в растворах с концентрацией аминокислоты 0,7 и 0,9 моль/л.

Список использованной литературы

1. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: справочник. Смоленск: Техносфера, 2006. 220с.
2. Fashu S., Khan R. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2019. V. 66. Is. 1. P. 45-60.
3. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных комплексных электролитов // Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 1. С.51-53.
4. Dutra Conceicao A.M., Silva Jose W.J., Nakazato Roberto Z. Corrosion resistance of Zn and Zn-Ni electrodeposits: morphological characterization and phases identification // Materials sciences and applications. 2013. V.4. P. 644-648.
5. Narkevicius A., Bucinskiene D., Rucinskiene A., Pakstas V., Bikulcius G. Study on long term atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloys // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2013. V.91. N 2. P. 68-73
6. Diafi M., Degheche R., Nemam H.B. The influence of Co2+ concentration on the electrodeposition of Zn-Ni films to obtain the Zn-Ni-Co composite coatings // Journal of Fundamemtal and Applied Sciences. 2017. V. 9. N 1. P. 89-101.
7. Tomic M.V., Gvozdenovic M., Ridosic M.G., Bajat J.B. The comparative study of the corrosion stability of Zn-Ni-Co alloy coatings deposited from chloride and sulphate baths // Zastita materijala. 2017. V.58. B.2. P. 198-203.

УДК 620.193:631.17
ББК 24.57

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР В СРЕДАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CO_2, NH_3, H_2S
ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE WORK OF GALVANIC COUPLE IN ENVIRONMENT WITH INCREASED CONTENT OF CO_2, NH_3, H_2S

Урядников А.А.[1,2], Князева Л.Г.[1,2], Дорохов А.В.[2], Дорохова А.Н.[1], Курьято Н.А. [1,2], Жерновников Д.Н.[1,2]
A.A. Uryadnikov [1,2], L.G. Knyazeva [1,2], A.V. Dorokhov [2], A.N. Dorokhova [1], N.A. Kuryato [1,2], D.N. Zhernovnikov [1,2]

[1]Тамбовский государственный университет им Г. Р. Державина
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (Россия, г. Тамбов)
[1]Tambov State University named after G. R. Derzhavin
[2]All-Russian Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture (Russia, Tambov)

Аннотация. Введение летучего ингибитора коррозии ИФХАН-114 в среды с повышенным содержанием CO_2, NH_3, H_2S позволяет не допустить локальную коррозию металлов, составляющих макрогальванические пары сталь/латунь, сталь/медь, медь/латунь, и в 2 - 5 раз снизить скорость их общей коррозии, носящий в присутствии ЛИК равномерный характер.
летучие ингибиторы коррозии
Abstract. The introduction of the volatile corrosion inhibitor IFHAN-114 into environments with a high content of CO2, NH3, H2S allows you to prevent local corrosion of the metals that make up the steel / brass, steel / copper, copper / brass macrogalvanic couples, and reduces their overall corrosion rate by 2 - 5 once, corrosion is uniform in the presence of VCI.
Ключевые слова: макрогальванические пары, животноводческие помещения, коррозия, стимуляторы,
Key words: macrogalvanic fumes, livestock buildings, corrosion, stimulants, volatile corrosion inhibitors

Введение. Ранее [1-8] было показано, что летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) серии «ИФХАН» эффективны на стали, латуни и меди в атмосферах животноводческих помещений с повышенным содержанием микропримесей CO_2, NH_3, H_2S, являющихся стимуляторами коррозии (СК), и высокой относительной влажностью воздуха. Микропримеси попадают в поверхностную фазовую пленку, образующуюся при конденсации влаги на поверхности металла, гидролизуются с образованием кислой (H_2CO_3, H_2S) или щелочной (NH_3, NH_4OH) сред, стимулируя коррозионные процессы. ЛИК также растворяются в фазовой пленке влаги и адсорбируясь на металлической поверхности подавляют коррозию.

В техническом оборудовании часто встречаются детали, узлы, соединения, выполненные из разных металлов, для их контактов характерно интенсивное коррозионное разрушение. Благодаря электролитической диссоциации продуктов гидратации стимуляторов коррозии фазовые пленки на поверхности металлов обладают удельной электропроводностью, необходимой для протекания электрического тока в контактной гальванической паре. Происходит электролитическое растворение анода (более электроотрицательного металла), и общая и питтинговая коррозия на катоде. Коррозия макрогальванических пар обусловлена развитием фарадеевских токов и саморастворением составляющих.

В данной работе было изучено влияние ИФХАН-114 на коррозионные разрушения макрогальванических пар (МГП) в модельных атмосферах, имитирующих атмосферы животноводческих помещений, с повышенным содержанием CO_2, NH_3, H_2S.

Методика.

Коррозионные испытания при комнатной температуре продолжительностью 10 суток проводили в герметичных эксикаторах объемом 7 л, в которых создавали модельные атмосферы, содержащие СК отдельно и совместно в концентрациях: 0,2 об % CO_2, 10 мг/м^3

H_2S, 20 мг/м^3 NH_3 по методике [9]. Содержание сероводорода и аммиака соответствовало предельно-допустимому для животноводческих помещений [10], концентрация CO_2 – не нормируется. Ингибитор ИФХАН-114 (порошок) помещали в эксикатор в небольшой емкости.

Изучали МГП: сталь Ст3/латунь Л62, сталь Ст3/медь М2 и медь М2/латунь Л62. Металлические образцы, обработанные по 6 классу чистоты, толщиной 0,3 см, представляли собой внешнее кольцо диаметром 2,8 см из одного металла, в который посредством тугой посадки была вставлена шайба диаметром 2 см из другого металла при отношении рабочих поверхностей кольца и шайбы ≈ 1 : 0,75 (рисунок 1).

а б в г

Рисунок 1 – Внешний вид макропар сталь/медь (а, б) и сталь/латунь (в, г) после 240 ч воздействия атмосферы с 0,2 об. % CO_2 в отсутствии (а, в) и в присутствии (б, г) ингибитора ИФХАН-114 при Н = 100%

Скорость коррозии определяли гравиметрически, используя формулу:

$$K=\Delta m/S\cdot\tau$$

где m – изменение массы в результате коррозии, S – их площадь, τ – продолжительность эксперимента, рассчитывали скорость общей коррозии (г/(м^{2}ч)).

Защитное действие (Z, в %) ЛИК рассчитывали по формуле

$$Z = 100[(K_0 - K_{инг})/K_0],$$

где K_0 и $K_{инг}$ – соответственно эффективные скорости общей коррозии пары в неингибированной и ингибированной средах без разделения на составляющие моделей макропар.

Для электрохимических испытаний использовали МГП, состоящую из двух электродов различной природы, разделенных прокладкой из ленты фторопласта толщиной 0,1 мм. Электроды с торцевой рабочей поверхностью, площадью порядка 0,4 см были армированы в оправку из отвержденной эпоксидной смолы.

Эффективность МГП в различных средах оценивали по величине генерируемой ими плотности тока в расчёте на каждую составляющую, определяемую с использованием схемы с нулевым сопротивлением [11] многопредельным микроамперметром М20/42.

Результаты и обсуждение.

В неингибированной среде при повышенном содержании СК на металлах МГП возникают коррозионные поражения. Внешний вид МГП сталь/медь и сталь/латунь после 240 ч воздействия атмосферы с повышенным содержанием CO_2 показаны на рисунках 1а,1 в. В присутствии ИФХАН-114 на поверхности металлов отсутствуют локальные поражения и отложения продуктов коррозии (рисунки1б, 1г), латунь не темнеет, следовательно не образуется CuO, характерный для интенсивно корродирующего металла. По гравиметрическим измерениям присутствие CO_2 практически не сказывается на подавлении коррозии на МГП сталь/латунь, медь/латунь с помощью ИФХАН-114, снижение эффективности на 25% имеет место при коррозии МГП сталь/медь (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты гравиметрических исследований защитного действия ИФХАН-114 в присутствии СК при продолжительности испытаний 10 суток

МГП	Защитная эффективность ИФХАН- 114, %					
	Фон	0,2 об. % CO_2	0,2 об. % CO_2 и 20 мг/м^2 NH_3	0,2 об. % CO_2 и 10 мг/м^2 H_2S	0,2 об. % CO_2 + 20 мг/м^2 NH_3 +10 мг/м^2 H_2S	0,2 об. % CO_2 +60 мг/м^2 NH_3 +30 мг/м^2 H_2S
Сталь/латунь	87	89	52	47	87	44

Сталь/медь	87	62	84	42	87	С*
Медь/латунь	83	83	61	81	83	28

Среды, содержащие одновременно два из исследуемых СК более агрессивны по отношению к МГП.

Как следует из рисунка 2 (а, в, д) в атмосфере с CO_2 и NH_3 на всех исследуемых МГП наблюдаются многочисленные питтинги и язвы. В паре сталь/медь поверхность меди превращается в сплошную язву, покрытую слоем CuO. В присутствии ИФХАН-114 наибольший защитный эффект наблюдается для пары сталь/медь (рисунок 2 б*, таблица1).

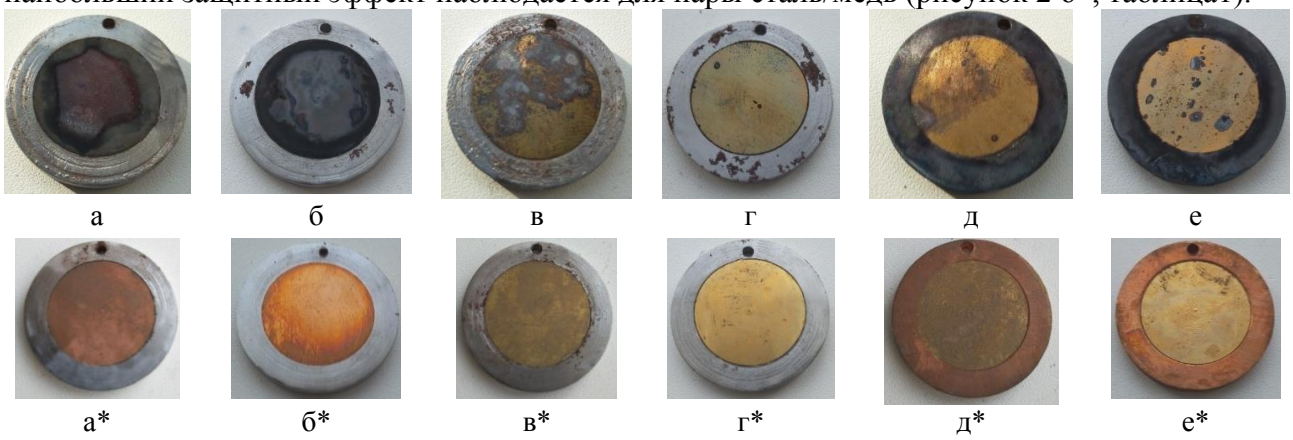


Рисунок 2 – Характер поражения поверхности МГП сталь/медь (а, а*, б, б*), сталь/латунь (в, в*, г,г*) и медь/латунь (д, д*, е,е*) после 240 ч воздействия воздушной атмосферы с 0,2 об. % CO_2 и 20 мг/м^3 NH_3 (а, а*,в, в*, д, д*) и атмосферы с 0,2 об% CO_2 + 20 мг/м^2 NH_3 +10 мг/м^2 H_2S (б,б*,г,г*,е,е*) в отсутствии (а-е) и в присутствии (а*-е*) ИФХАН-114 при Н = 100%

В атмосфере, содержащей одновременно 2 СК (0,2 об. % CO_2 и 10 мг/м^2 H_2S) исследуемый ЛИК достигает максимального защитного эффекта на паре медь/латунь (таблица 1). В атмосфере с повышенным содержанием NH_3 и H_2S, присутствующих раздельно наиболее подвержена коррозии в присутствии ИФХАН-114 МГП пара сталь/медь. Защитная эффективность составляет 69 и 59 %, соответственно. При совместном присутствии этих стимуляторов коррозии исследуемый ЛИК работает лучше (Z = 88 %).

При одновременном присутствии всех трех исследуемых СК в воздухе у пары сталь/латунь в неингибированной среде язвы занимают15-20 % ее площади стали, на латуни – отдельные питтинги (рисунок 2, г). У МГП с медью (рисунок 2 б, е) поверхность меди на 100% покрыта продуктами коррозии. В ингибированной среде коррозия вновь носит равномерный характер, на поверхности металлов отсутствуют локальные поражения и продукты коррозии (рисунок 2, б*, г*, е*). При увеличении концентрации всех стимуляторов коррозии в три раза эффективность ИФХАН – 114 снижается до полного отсутствия защитного действия (таблица 1).

На рисунке 3 приведены результаты оценки плотности генерируемого фарадеевского тока МГП сталь/латунь в 0,1М KCl (атмосфера - воздух) в зависимости от продолжительности эксперимента в присутствии ИФХАН-114 в различных концентрациях. Плотность тока пересчитана на рабочую поверхность стали. Для латуни, площадь рабочей поверхности была несколько меньше, качественно картина оказалась подобной. Согласно полученным зависимостям в первые 200 мин наблюдаются существенные изменения на поверхности металлов, которые приводят к стохастическим во времени неуправляемым процессам, ведущим к значительным колебаниям плотности генерируемого тока. Далее состояние поверхности стабилизируется. Наиболее целесообразной является концентрация ИФХАН – 114, равная 20 мг/л, что позволяет в наибольшей мере подавить эффективность макропары (рисунок 3, кривая 3).

Для МГП медь/латунь плотности генерируемого тока в 3-5 раз ниже (рисунок 4), в том числе и в области неустойчивости ее работы (первые 200 мин). Через 1440 мин работы МГП отсутствует концентрационный эффект ИФХАН – 114 , то есть в интервале концентрации

ЛИК от 5 до 100 мг/л эффективность модели макропары не зависит от его содержания, а величина Z составляет порядка 75%.

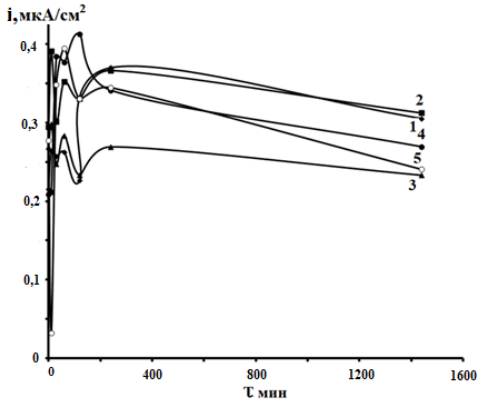


Рисунок 3 – Зависимость плотности фарадеевского тока МГП сталь/латунь в 0,1М NaCl (атмосфера - воздух) от продолжительности эксперимента при концентрации ИФХАН-114, мг/л: 1 – отсутствует, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100

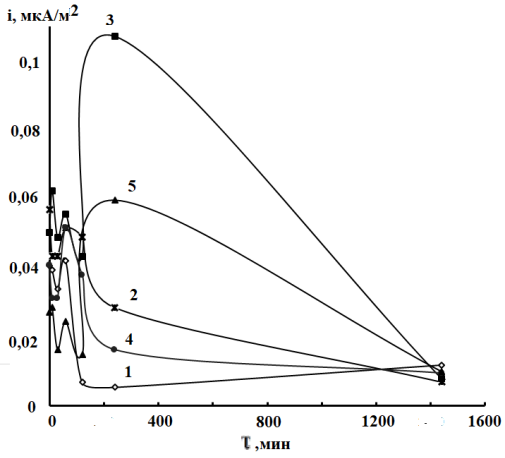


Рисунок 4 – Зависимость плотности фарадеевского тока МГП медь/латунь в 0,1М NaCl (атмосфера - воздух) от продолжительности эксперимента при концентрации ИФХАН-114, мг/л: 1 – отсутствует, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100

Таким образом, летучий ингибитор коррозии ИФХАН – 114 является высокоэффективным замедлителем коррозии контактных гальванических пар на базе стали Ст3, меди М2 и латуни Л62 применительно к условиям животноводческих помещений с повышенным содержанием стимуляторов коррозии CO_2, H_2S и NH_3, присутствующих раздельно и совместно. Введение ИФХАН-114 в такие среды позволяет не допустить локальную коррозию металлов, составляющих МГП, и в 2 - 5 раз снизить скорость их общей коррозии, носящей в присутствии ЛИК равномерный характер.

Исследования выполнены при поддержке РНФ, грант № 18-16-00006.

Список использованной литературы

1. Vigdorovich 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.

2.Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А., Гончарова О.А. Подавление атмосферной коррозии латуни летучими ингибиторами//Российская сельскохозяйственная наука. 2017. № 3. С. 52-56.

3. 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
4. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Кузнецова Е.Г., Андреев Н.Н., Урядников А.А. Противокоррозионная защита сельскохозяйственного оборудования летучими ингибиторами//Достижения науки и техники АПК. 2017. Т. 31. № 1. С. 56-58.
5. Vigdorovich V.I.; Tsygankova L.E, Shel N.V.; Knyazeva L.G.; Dorokhov A.V.; Uryadnikov A.A.Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFKhAN series at high concentrations of CO_2, H_2S and NH_3//International Journal OF Corrosion and Scale Inhibition. 2018.Т.7.Выпуск:2.Р: 175-184/DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5
6. 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. Т. 8. № 1. С. 42-49. DOI: 10.17675/2305-6894-2019-8-1-4
7. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Дорохов А.В., Урядников А.А., Дорохова А.Н., Черемисина И.В., Вигдорович М.В. Защитная эффективность летучих ингибиторов ИФХАН-118 и ИФХАН-114 по отношению к атмосферной коррозии стали, латуни и меди в присутствии в воздухе повышенных концентраций CO_2, H_2S И NH_3//Коррозия: материалы, защита. 2019. № 2. С. 26-30.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г., Шель Н.В., Дорохова А.Н., Вигдорович М.В. Оценка защитной эффективности летучего ингибитора ИФХАН-114 посредством поляризационных измерений в условиях атмосферной коррозии меди//Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 1. С. 25-31.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Е.Ю., Шель Н.В., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Урядников А.А. Моделирование коррозионно-агрессивных атмосфер для оценки эффективности летучих ингибиторов//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 7. С. 42-46.
10. Онегов А. П., Ярабустовский И. Ф., Черных В. И. Гигиена сельскохозяйственных животных. – М.: Колос, 1977 – 400 с.
11. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. – М.: Изд-во АН СССР. 1960 - 372 с.

References

1. Vigdorovich 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. S. 196-199.
2.Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Prohorenkov V.D., Dorohov A.V., Kuznecova E.G., Uryadnikov A.A., Goncharova O.A. Podavlenie atmosfernoj korrozii latuni letuchimi in-gibitorami//Rossijskaya sel'skohozyajstvennaya nauka. 2017. № 3. S. 52-56.
3. Vigdorovich V. I., Knyazeva L.G., Zazulya A. N., Prohorenkov V. D., Dorohov A. V., Kuzne-cova E. G., Uryadnikov A. A. Ispol'zovanie letuchih ingibitorov tipa «IFHAN» dlya zashchity stal'nogo oborudovaniya ot atmosfery zhivotnovodcheskih pomeshchenij // Rossijskaya sel'skoho-zyajstvennaya nauka. – 2017 - №1 s. 55-58
4. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Kuznecova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A. Protivo-korrozionnaya zashchita sel'skohozyajstvennogo oborudovaniya letuchimi ingibitora-mi//Dostizheniya nauki i tekhniki APK. 2017. T. 31. № 1. S. 56-58.
5. Vigdorovich V.I.; Tsygankova L.E, Shel N.V.; Knyazeva L.G.; Dorokhov A.V.; Uryadnikov A.A.Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFKhAN series at high concentrations of CO2, H2S and NH3//International Journal OF Corrosion and Scale Inhibition. 2018.T.7.Vypusk:2.P: 175-184/DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5
6. 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. S. 42-49. DOI: 10.17675/2305-6894-2019-8-1-4
7. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Cygankova L.E., Dorohov A.V., Uryadnikov A.A., Dorohova A.N., CHeremisina I.V., Vigdorovich M.V. Zashchitnaya effektivnost' letuchih ingibitorov IFHAN-118 i IFHAN-114 po otnosheniyu k atmosfernoj korrozii stali, latuni i medi v prisutstvii v vozduhe povyshennyh koncentracij CO2, H2S I NH3//Korroziya: materialy, zashchi-ta. 2019. № 2. S. 26-30.
8. Vigdorovich V.I., Cygankova L.E., Knyazeva L.G., SHel' N.V., Dorohova A.N., Vigdorovich M.V. Ocenka zashchitnoj effektivnosti letuchego ingibitora IFHAN-114 posredstvom polyari-zacionnyh izmerenij v usloviyah atmosfernoj korrozii medi//Vse materialy. Enciklopediche-skij spravochnik. 2019. № 1. S. 25-31.
9. Vigdorovich V.I., Cygankova L.E., SHel' E.YU., SHel' N.V., Knyazeva L.G., Dorohov A.V., Uryadnikov A.A. Modelirovanie korrozionno-agressivnyh atmosfer dlya ocenki effektivnosti letuchih ingibitorov//Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2018. T. 84. № 7. S. 42-46.

10. Onegov A. P., YArabustovskij I. F., CHernyh V. I. Gigiena sel'skohozyajstvennyh zhivot-nyh. – M.: Kolos, 1977 – 400 s.
11. Rozenfel'd I. L. Atmosfernaya korroziya metallov. – M.: Izd-vo AN SSSR. 1960 - 372 s

УДК 620.193.004.2

КАТОДНАЯ ЗАЩИТА И НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛИ 17ГС В СКВОЗНЫХ ДЕФЕКТАХ И ПОД ОТСЛОИВШЕЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ

CATHODE PROTECTION AND WATERPROOFING OF 17GS STEEL IN THROUGH DEFECTS AND UNDER LAYERED INSULATION WITH DIFFERENT MODES OF CATHODE PROTECTION

Хижняков В.И., Негодин А.В.
V.I. Khizhnyakov, A.V. Negodin

Томский государственный архитектурно-строительный университет (Россия, г. Томск)
Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering (Tomsk, Russia)

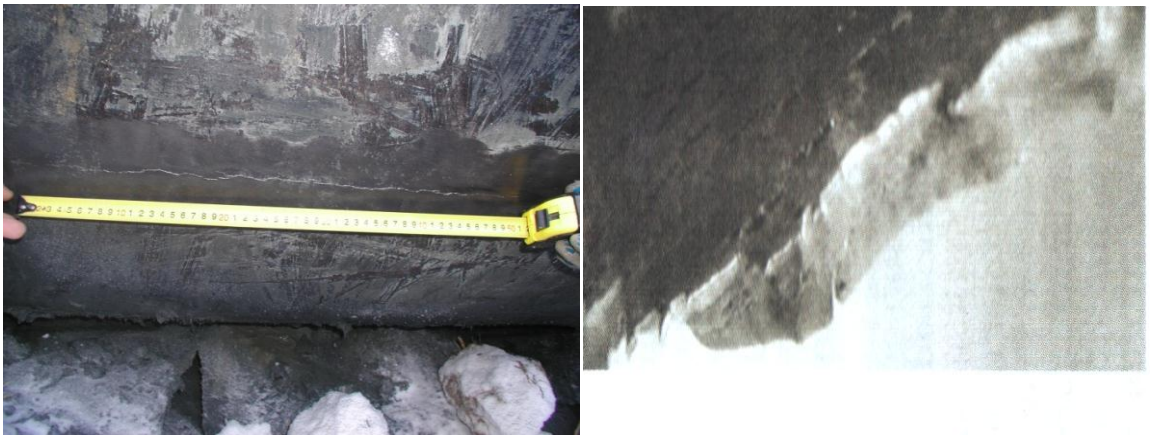
Аннотация. Показано, что при превышении плотности тока катодной защиты над плотностью предельного тока по кислороду в 10 и более раз остаточная скорость коррозии, независимо от пространственного положения подавляется до значений 0,005…0,007 мм/год. В то время как степень электролитического наводороживания максимальна у нижней образующей (под трубой) и превышает таковую у верхней и боковой образующих в 1,5…3 раза, что обусловливает формирование стресс-коррозионных трещин под отслоившейся изоляцией преимущественно у нижней образующей.
Ключевые слова: катодная защита, электролитическое наводороживание, магистральные газонефтепроводы.
Annotation. It is shown that when the current density of the cathodic protection exceeds the density of the limiting oxygen current by 20 or more times, the residual corrosion rate, regardless of the spatial position, is suppressed to values of 0.005 ... 0.007 mm / year. At the same time, the degree of electrolytic hydrogenation is maximal at the lower generatrix (under the pipe) and exceeds that at the upper and lateral generators by 1.5 ... 3 times, which leads to the formation of stress-corrosion cracks under peeling insulation, mainly at the lower generatrix.
Keywords: cathodic protection, electrolytic hydrogenation, main gas and oil pipelines.

ВВЕДЕНИЕ

Водород является одной из основных причин охрупчивания и деградации физико-химических свойств трубных сталей, приводящих к растрескиванию высоконапорных трубопроводов со стороны внешней катодно защищаемой поверхности (КЗП) [1-4]. Результаты комплексных обследований технического состояния магистральных газонефтепроводов свидетельствует о том, что стресс-коррозионные трещины практически повсеместно обнаруживаются непосредственно в сквозных дефектах изоляции и под отслоившейся изоляцией в зоне контакта стенки трубы с почвенным электролитом, преимущественно у нижней образующей трубопровода, от 4-х до 8-ми час по условному циферблату. Термокинетический анализ содержания водорода в образцах, вырезанных из трубы Ду1020 мм, подверженной стресс-коррозионному разрушению, показал, что концентрация водорода в очаговой зоне, вблизи наружной КЗП в 8 – 10 раз больше, чем во внеочаговой – с обратной стороны стенки трубы. Фрактографический анализ стресс-коррозионных изломов (рис.1-А,Б) свидетельствует о том, что трещина образуется и растет в охрупченном наводороженном слое со стороны внешней КЗП. Этот факт свидетельствует о том, что источником охрупчивания трубной стали в процессе длительной эксплуатации магистральных газонефтепроводов является катодный водород, выделяющийся на КЗП при катодной перезащите: $2Í_2Î + 4å \rightarrow 2Í_{àäñ} + 2ÎÍ^-$. Электролитическое наводороживание стенки трубы со стороны внешней КЗП происходит по мере накопления на КЗП адсорбированных атомов водорода $Í_{àäñ}$, при наличии в почвенном электролите промоторов наводороживания: $Í_2S$ и CO_2, затрудняющих удаление $Í_{àäñ}$ [5-6]. Эффективность электролитического наводороживания стенки трубы при наличии в

электролите промоторов наводороживания определяется степенью превышения плотности тока катодной защиты $j_{.кк.з}$ над плотностью предельного тока по кислороду $j_{O_2} : j_{.кк.з} / j_{O_2} \geq 10$, когда концентрация кислорода на КЗП близка к нулю и процесс коррозии практически прекращается (в условиях эксперимента не превышает 0,0027 – 0,0068 мм/год. Прямым подтверждением сказанного является практическое отсутствие коррозионных язв на внешней КЗП трубопровода при наличии стресс-коррозионной трещины. Рис. 1-А. Толщина ступенчатого хрупкого излома (рис. 1-Б) достигает 25% от толщины стенки трубы, состоящего из скопления продольных трещин. Далее наблюдается переходная зона, сочетающая области скола с вязкими разрывами (до 10%). На завершающей стадии (со стороны внутренней катодно незащищаемой поверхности) – вязкий механический долом - 65%. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что остаточная скорость коррозии сталей трубного сортамента (17ГС) при значениях плотности тока катодной защиты, превышающей плотность предельного тока по кислороду в 7…8 раз и более, не превышает 0,01 мм/год при практическом отсутствии наводороживания.

В рамках указанной проблемы цель настоящей статьи состоит в экспериментальном определении степени подавления коррозии и наводороживания ферритно-перлитной стали 17ГС непосредственно в сквозном дефекте изоляции и под отслоившейся изоляцией, в зоне контакта защищаемой поверхности с электролитом при различных режимах катодной перезащиты.



А) Б)

Рисунок 1 – А) Стресс-коррозионная трещина у нижней трети образующей на магистральном газопроводе Ду 1020 мм, образовавшихся по истечении 32-х лет, когда (фото А.В. Жилина): Б) Механический долом стресс-коррозионной трещины: стенка трубы разрушалась хрупко со стороны КЗП трубопровода на глубину 3…4-х мм, с последующим вязким доломом на глубину 8..9 мм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

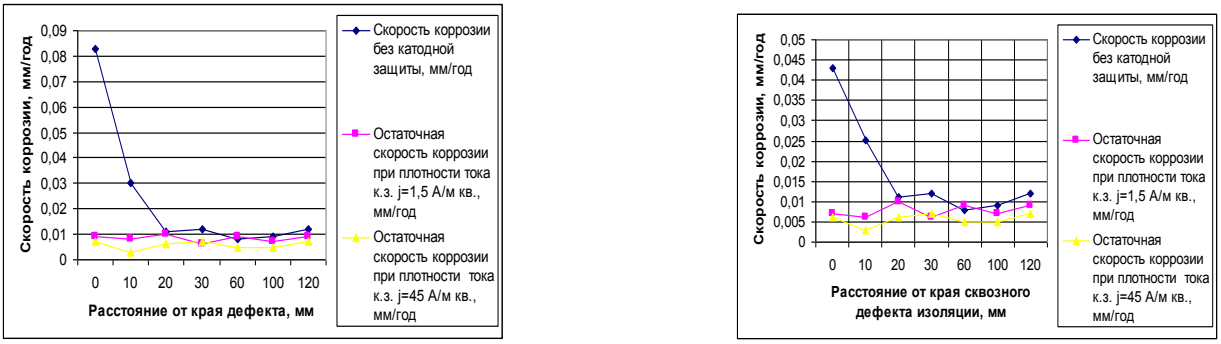
Методический подход к определению остаточной скорости коррозии и количества внедрившегося в трубную сталь водорода при катодной перезащите в различных пространственных положениях (относительно периметра трубопровода) состоит в разработке специальной конструкции рабочего электрода экспериментальной установки. Конструкция рабочего электрода представляла собой пластину из оргстекла с размерами (мм) 150х100х10, в которую на равном расстоянии друг от друга вставляли в специальные гнезда круглые образцы из трубной стали 17ГС диаметром 12 мм. Обратную и торцевую поверхности образцов изолировали химически стойким лаком, а рабочий электрод изолировали полимерной лентой. Все образцы в зоне отслаивания изоляции контактировали с пленкой электролита, используемого для коррозионных испытаний. В качестве электролита использовали кипяченый (для удаления кислорода) 0,5%-ный раствор NaCl с добавкой 1,5...3 г /л тиомочевины, являющейся промотором наводороживания. В ячейку с электролитом

помещали три изолированных пластины из оргстекла с образцами из трубной стали соответственно в нижнем (имитирующем сквозной дефект изоляции у верхней образующей трубопровода) и потолочном (имитирующем сквозной дефект изоляции у нижней образующей трубопровода) положениях.

По образцам первой пластины определяли скорость коррозии без катодной защиты. На рабочие электроды второй и третьей изолированной пластины в гальваностатическом режиме от потенциостата Р-150 подавали ток катодной защиты, плотность которого превышала плотность предельного тока по кислороду в цепи образца, находящегося напротив сквозного дефекта, в 16, 75 и 125 раз. В течение всего эксперимента фиксировали величину тока катодной защиты в цепи каждого электрода. По истечении 140 часов потенциостат отключали и по образцам второй пластины определяли остаточную скорость коррозии трубной стали в сквозном дефекте изоляционного покрытия и под отслоившейся изоляцией на различных расстояниях от края сквозного дефекта при катодной защите. Скорость коррозии образцов после коррозионных испытаний определяли по убыли массы образцов [7]. Одновременно из ячейки вынимали третью изолированную пластину с образцами и определяли объем поглощенного образцами водорода за время катодной поляризации методом анодного растворения при плотности анодного тока, исключающего выделение кислорода [8].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленная на рис.2 картина распределения скорости коррозии в сквозном дефекте изоляции и под отслоившейся изоляцией в зоне электролитического контакта рабочих образцов с электролитом при плотности тока катодной защиты $j_{кз} = 1{,}5$ А/м^2, превышающей плотность предельного тока по кислороду в 16 раз и при $j_{кз} = 15$ А/м^2, превышающей плотность предельного тока по кислороду в 125 раз. свидетельствует о том, что после включения катодной защиты изменение плотности защитного тока на рабочих образцах повторяет ход распределения их скорости коррозии в отсутствии катодной защиты. При этом величина катодной поляризации образцов, независимо от расстояния от края дефекта, в зоне контакта с электролитом оставалась практически постоянной.



А) Б)

Рисунок 2 – Распределение скорости коррозии в сквозном дефекте изоляции и под отслоившейся изоляцией в зоне электролитического контакта рабочих образцов с электролитом в отсутствии тока катодной защиты и при различных плотностях защитного тока: А – в нижнем положении (соответствующем положению сквозного дефекта у верхней образующей трубопровода); Б – в потолочном положении (соответствующей положению сквозного дефекта изоляции у нижней образующей)

Исходная концентрация водорода в трубной стали 17ГС до наводороживания (с учетом разброса результатов анализа) составила (2,7…4,3) см^3 на 100 г. В результате длительной эксплуатации магистрального газонефтепровода на КЗП трубы образуется адсорбированный слой молекул водорода, толщина которого зависит от пространственного положения дефекта в изоляции трубопровода. Когда образцы из трубной стали подвергали электролитическому наводороживанию в нижнем положении, соответствующем положению сквозного дефекта у

верхней образующей трубопровода, объем выделившегося водорода после катодной поляризации, на фоне разброса экспериментальных результатов, не превышал исходного содержания водорода в стали. Когда катодную поляризацию образцов осуществляли в потолочном положении, соответствующему положению сквозных дефектов изоляции трубопровода у нижней образующей (под трубой), количество выделившегося водорода после катодной поляризации увеличилось практически в 2,5 раза, до (7,6…11,2) см3 на 100 г.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что остаточная скорость коррозии трубной стали 17ГС при различных режимах катодной защиты не зависит от пространственного положения дефектов изоляции по периметру трубопровода большого диаметра и при $j_{.кк.з} / j_{O_2} \geq 10$ не превышает 0,005…0,007 мм/год.

2. Установлено, что при $j_{.кк.з} / j_{O_2} \geq 10$ количество водорода, поглощенного образцами в процессе катодной поляризации у нижней образующей (в потолочном положении) увеличивается практически в 2,5 раза, поэтому не следует осуществлять катодную защиту трубопроводов при потенциалах выделения водорода, когда $j_{.кк.з} / j_{O_2} \geq 10$.

Список используемой литературы

1. Маричев В.А., Розенфельд И.Л. Концепция механизма стресс-коррозии // Сб. тр. Коррозия и защита от коррозии, М., ВИНИТИ. 1978. С. 5 – 41.

2. Мазель А.Г. Водород – фактор коррозионного растрескивания трубопроводов // Строительство трубопроводов. 1992. № 9. С. 23 – 26.

3. Конакова М.А., Теплинский Ю.А. Коррозионное растрескивание под напряжением трубных сталей. Санкт-Петербург. 2004. С. 118 – 119.

4. Богданов Р.И., Ряховских К.В., Елисеев Т.С., Завгороднев А.В., Игнатенко В.Э. Особенности проявления коррозионного растрескивания под напряжением магистральных газопроводов на территории Российской Федерации // Вести газовой науки. 2016. № 3. С. 12 – 22.

5. Вигдорович В.И.Цыганкова Л.Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов. Издательство КАРТЭК. М. 2011. С.30.

6. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Болдырев А.В. Торможение коррозии и наводороживание углеродистой стали рядом ингибиторов в слабокислых средах, содержащих H_2S и CO_2.//Журнал прикладной химии. 2005. Т.28. № 12. С. 1993-2001.

7. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. – М.: АН СССР. 1945. С. 112.

8. Белоглазов С.М. Об определении водорода в стали методом анодного растворения // Заводская лаборатория. 1961. № 12. С. 1468 – 1469.

УДК 620.197.2: 621.794.61
ББК 34.66

АДГЕЗИОННЫЕ ТИТАН-, ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ
ADHESIVE TITANIUM-ZIRCONIUM-CONTAINING COATINGS ON GALVANIZED SURFACES

Шагова Д.О., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
D.O. Shagova, A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan

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

Аннотация. Разработан процесс нанесения адгезионных титан- и цирконийсодержащих покрытий на цинке, которые по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями.
Ключевые слова: титан-, цирконийсодержащие покрытия, нанокерамические покрытия, защита от коррозии.
Annotation. A process has been developed to apply adhesive titanium and zirconium-containing coatings on zinc, which are comparable to chromate coatings in terms of corrosion resistance and protective ability.
Keywords: titanium-, zirconium-containing coatings, nanoceramic coatings, corrosion protection.

Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий, в настоящее время все еще остается процесс хроматирования в растворах на основе соединений шестивалентного хрома.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хроматирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами. По данным [1] в одном автомобиле поверхность хроматированных деталей составляет до 10 кв. метров и содержит до 4 г шестивалентного хрома. При мировом производстве около 60 млн автомобилей в год, количество водорастворимых соединений шестивалентного хрома, разносимых автомобилями по Земле ежегодно, исчисляется сотнями тонн.

Автомобилестроение стало отраслью, в которой применение шестивалентного хрома в процессах финишной обработки цинка запрещено или существенно ограничено нормативными документами в ряде стран Европы, Азии и Америки, а также в Российской Федерации [2-4]. Количество таких стран все более увеличивается, а также появилась тенденция запрета и в других отраслях промышленности [5].

В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на цинкеовых сплавах и цинковых покрытиях используются наноразмерные конверсионные титан- и/или цирконийсодержащие адгезионные покрытия, полученные из растворов на основе гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот [6,7].

Данная работа посвящена разработке раствора для нанесения защитных бесхроматных конверсионных титан-, цирконий содержащих покрытий.

Из литературы известно, что базовый раствор должен содержать ионы циркония и титана, которые вводились в виде гексафторциркониевой кислоты [H_2ZrF_6] и гексафтортитановой кислоты [H_2TiF_6].

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций H_2ZrF_6 и H_2TiF_6, в которой удается получить на цинковой поверхности покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Диаграмма качества приведенная на рис. 1 отражает интервал концентраций компонентов раствора, в которых удается получать сплошные однородные покрытия, однако эти покрытия обладают невысокой защитной способностью. Так, защитная способность,

определённая экспресс-методом капли с применением ацетата свинца, составляла 15 секунд, в то время, как защитная способность хроматных покрытий составляет 20 секунд.

Дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию состава раствора с целью улучшения защитной способности.

		Концентрация H_2TiF_6, г/л						
		0	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**
Концентрация H_2ZrF_6, г/л	**0**	-		4	4	6	4	8
	0,5		5	4	5	3	4	3
	1,0	1	9	5	7	4	2	1
	1,5	9	15	12	17	7	4	2
	2,0	13	12	11	10	10	6	6
	2,5	13	9	8	15	5	5	9
	3,0	9	7	10	11	5	11	7

	-	Покрытия хорошего качества
	-	Удовлетворительные покрытия
	-	Неудовлетворительные покрытия
	-	Покрытие не формируется

Рисунок 1 – Защитная способность титан-, цирконийсодержащих покрытий в зависимости от концентрации H_2TiF_6 и H_2ZrF_6, г/л

Исследования показали, что допустимый интервал значений находится в диапазоне pH 4,0–5,5 единиц. При более низких значениях pH (1,5-4,0) и pH более 6 покрытия не формируются.

При данных значениях pH гексафтортитановая и гексафторциркониевая кислоты гидролизуются с образованием оксидов титана (TiO_2) и оксидов циркония (ZrO_2), осадки которых разрастаются, образуя сплошную пленку.

Установлено, что продолжительность процесса влияет на качество и защитную способность формирующихся покрытий. В интервале 0,5-1 минут защитная способность покрытий увеличивается с увеличением выдержки изделий в рабочем растворе. Пребывание покрытия в растворе более 1 минуты нежелательно, поскольку это приводит к снижению защитной способности.

Изучено влияние температуры раствора на защитную способность получаемых покрытий. Выявлено, что нагревание раствора до 40℃ не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, после 40℃ начинается снижение защитной способности. Таким образом, за рабочий диапазон можно выбрать интервал 18-25℃, допускается разогрев раствора до 40℃. Опытным путем выявлено, что температура сушки должна быть в интервале 80-120℃.

Установлено, что введение в рабочий раствор 1,6 г/л сульфата марганца (II) [$MnSO_4$] и 0,4 г/л парамолибдата аммония [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$] способствует увеличению защитной способности покрытий до 230 с.

Установлено, что введение в состав рабочего раствора данных соединений влияет на толщину формирующихся покрытий. Введение в титан-, цирконийсодержащий раствор сульфата марганца (II) и парамолибдата аммония повышает толщину покрытия с 60-70 нм. до 90-100 нм.

Качество титан-, цирконийсодержащих пленок зависит от того, в каком электролите нанесено цинковое покрытие. Защитная способность получаемых пленок и их внешний вид, полученные из одного и того же титан-, цирконийсодержащего раствора, существенно различается на покрытиях, осажденных из электролита: щелочного, слабокислого, кислого

(табл.1). Было установлено, что защитная способность исследуемой пленки выше на стали, оцинкованной в электролите №3.

Таблица 1 – Защитная способность исследуемого покрытия в зависимости от вида электролита цинкования

	Вид электролита		
	№1 Щелочной	№2 Слабокислый	№3 Кислый
ЗС, с	19	183	230

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов «белой коррозии» исследуемого покрытия на сернокислом электролите достигает 30 часов.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температурах 160, 200 и 250□. Защитная способность титан-, цирконийсодержащего покрытия после термошока 160℃ и 200℃ возросла с 230 до 245 с., повышение температуры термошока до 250˚С привело к ухудшению стойкости покрытия.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523».

Список использованной литературы

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус. 2008 252 с.
2. 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».
3. Директива 2002/96/ЕС Европейского парламента и Совета от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».
4. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 “End-of-live-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
5. Регламент (ЕС) №1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС от 18 декабря 2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам.
6. X.B. Chen, N. Birbilis, T.B. Abbott, Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. // CORROSION. 2011. Vol. 67, No. 3. P. 035005-1–035005-16
7. Aihua Yi, Jun Du, Jian Wang, Songling Mu, Guoge Zhang, Wenfang Li, Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy. // Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 276. P. 239-247.

References

1. Okulov V.V. Galvanizing. Technique and technology. / Edited by prof. V.N. Kudryavtsev. M.: Globus. 2008 252 s.
2. 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.
3. Directive 2002/96 / EC of the European Parliament and of the Council of January 27, 2003 on waste electrical and electronic equipment.
4. Directive 2000/53 / EC of the Parliament and the Council of Europe dated September 18, 2000 “End-of-live-vehicles”, Official Journal of the European Communities L269. C. 34-43.
5. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 on the rules for registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals (REACH), the establishment of the European Chemicals Agency.
6. X.B. Chen, N. Birbilis, T.B. Abbott, Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. // CORROSION. 2011. Vol. 67, No. 3. P. 035005-1–035005-16

7. Aihua Yi, Jun Du, Jian Wang, Songling Mu, Guoge Zhang, Wenfang Li, Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy. // Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 276. P. 239-247.

УДК 620.197.3
ББК 34.662

СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ
PROPERTIES, STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF ANTI-CORROSION ORGANIC FILMS DEPENDING ON THE CONDITIONS OF THEIR FORMATION

Сидоренко Е.Н., Шпанько С.П.
E.N. Sidorenko, S.P. Shpanko

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

Аннотация. Изучено ингибирующее действие производного бензимидазола, модифицированного тиоцианатными анионами. Для интерпретации полученных зависимостей использованы данные АСМ, гистограммы распределения высот структурных образований и значения шероховатости поверхности пленок.
Ключевые слова: защитный эффект, морфология, гистограмма, шероховатость.
Annotation.The inhibitory effect of the benzimidazole derivative modified with thiocyanate anions was studied. The AFM data, histograms of the height distribution of structural formations and the surface roughness of the films were used to interpret the obtained dependences.
Keywords: protective effect, morphology, histogram, roughness.

Изучены защитные свойства и морфологические характеристики органических пленок, полученных на поверхности прокатной низколегированной стали из ингибированного раствора серной кислоты. Работа продолжает исследования по изучению влияния состава среды и условий получения органических покрытий на их физико-химические характеристики [1-3].

В качестве композиционного ингибитора исследовано производное бензимидазола – дигидрохлорид 1-(3,4-дихлорфенил)-2-{2-имино-3-[2-пиперидин-1-ил)этил]-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазол-1-ил}этанола (ПАВ) (рис. 1), модифицированное тиоцианатными анионами.

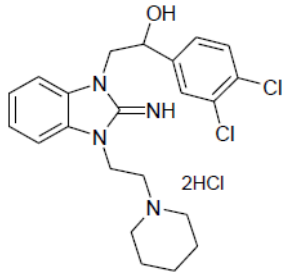


Рисунок 1 – Схема ингибитора

Концентрацию ПАВ ($C_{ПАВ}$) поддерживали постоянной - 1 ммоль/л, концентрацию KNCS (C_{KNCS}) варьировали в пределах 30, 60, 90 ммоль/л. Время формирования пленок t - 1, 2, 3 суток. Эффективность ингибирования оценивали коэффициентом торможения коррозии *K*. Исследовано влияние на защитные свойства ингибитора двух внешних факторов: времени формирования покрытий t и C_{KNCS}.

Установлено, что защитные свойства композиционного ингибитора значительно выше, чем индивидуального органического соединения и увеличиваются с ростом t. Совсем другая закономерность наблюдается для концентрационной зависимости *K* - C_{KCNS}. Рост концентрации KCNS способствует увеличению скорости коррозии стали для всего временного диапазона и, соответственно, снижению эффекта ингибирования (рис. 2).

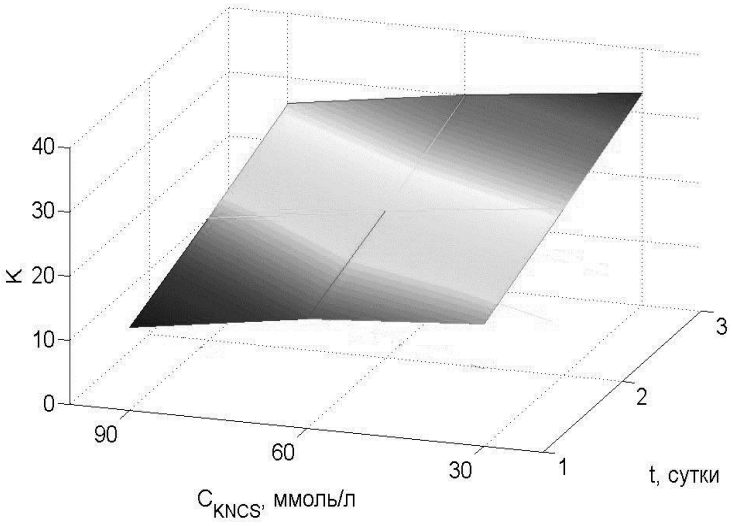


Рисунок 2 – 2D изображение зависимости коэффициента торможения коррозии стали в ингибированном растворе серной кислоты *K* от концентрации тиоцианата калия в композиционном ингибиторе C_{KNCS} и времени формирования пленки t

Органические соединения с имидазольными и бензимидазольными ядрами – ингибиторы адсорбционного типа. Полученные результаты могут быть связаны исключительно с нарушением адсорбционной природы действия композиционного ингибитора. Действительно, тиоцианатные анионы, содержащие атомы азота и серы, могут блокировать адсорбционно-активные центры поверхности стали тем в большей степени, чем выше C_{KNCS}, препятствуя адсорбции молекул органического ингибитора. Условия получения защитного слоя влияют на топографию органического покрытия, по изменению которой можно судить о механизме формирования адсорбционного слоя.

Морфология поверхности ингибированных образцов исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения поверхности пленок получены на сканирующем зондовом микроскопе Veeco Multimode VS в контактном режиме по стандартной методике. Изображения обрабатывались с помощью встроенного программного обеспечения при удалении гладкой поверхности скана (шумов). Распределение высот получено с использованием обратного преобразования Фурье (рис. 3, 4).

Шероховатость является одним из основных параметров для количественного описания топографии поверхности тонких пленок. Определены значения среднеарифметической (R_a) и среднегеометрической (R_q) шероховатостей, а также максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности пленок (R_y) (рис. 5).

Установлено, что для всех исследованных пленок характерна неоднородность рельефа поверхности. Об этом свидетельствует значительная разница между R_y (750 ÷ 1820) нм и R_q (95÷ 285) нм.

Поверхность пленок независимо от концентрации тиоцианата калия и времени получения покрытий сформирована из объемного конгломерата, имеющего глобулярную структуру. Глобулы ориентированы перпендикулярно поверхности пленки, их высота, диаметр, локальная концентрация и внешний вид зависят от C_{KNCS} и t [4].

В частности, увеличение C_{KNCS} уменьшает шероховатость пленок R_q с 155 до 95 нм и затрудняет образование крупных глобул. Поверхность стали при этом полностью покрыта зародышами малых размеров (рис. 3 *а, б*; рис. 5).

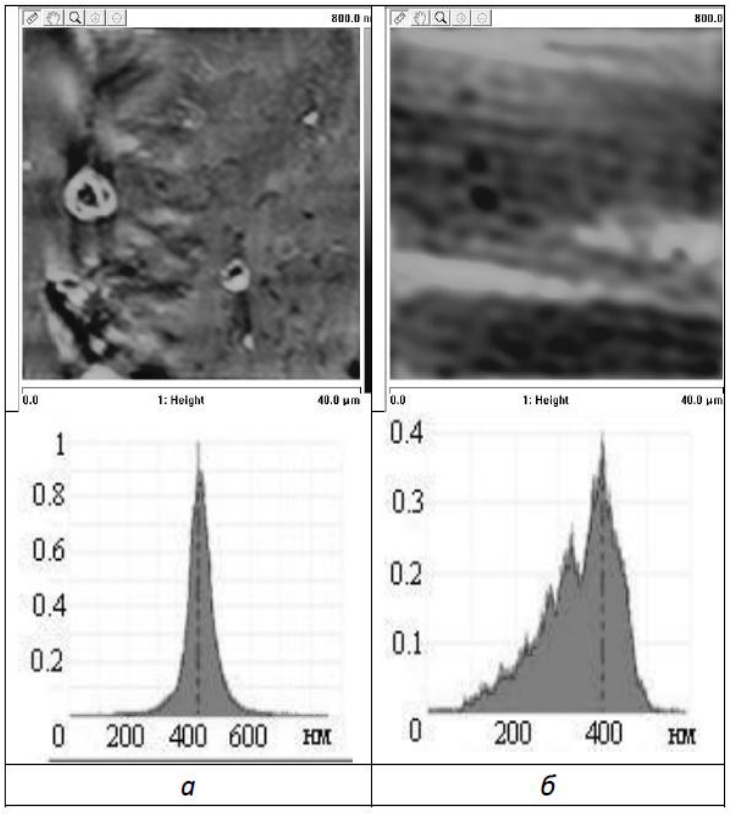


Рисунок 3 – Морфология поверхности ингибированных образцов (40х40 мкм) и гистограммы распределения высот структурных образований в зависимости от C_{KNCS} (t= 1сутки): *а* – 30 ммоль/л; *б* – 90 ммоль/л

Увеличение времени формирования пленок наоборот способствует возрастанию шероховатости поверхности R_q до 180 ÷ 290 нм за счет образования более крупных глобул. Дополнительное же увеличение и C_{KNCS} приводит к слиянию глобул с образованием больших агрегатов, имеющих развитую подструктуру (рис.4 *а, б*; рис. 5).

Гистограммы распределения неровностей по высоте в результате сканирования всей поверхности скана (40х40 мкм) одномодовые: близкая к Гауссову распределению (рис. 3 *а*), ассиметричная с преобладанием мелких образований (рис. 3 *б*) или ассиметричная с преобладанием более крупных глобул и более широким распределением высот (рис. 4 *б*).

В результате проведенного исследования установлено, что защитные свойства органических покрытий характеризуются их морфологическими особенностями. Рост времени формирование пленок способствует увеличению шероховатости поверхности за счет образования крупных глобулярных структур, которые обладают повышенными защитными свойствами. Увеличение концентрации тиоцианатных анионов в композиционном ингибиторе наоборот способствует уменьшению шероховатости поверхности пленок в результате измельчения структурных образований, что сопровождается снижением их защитных свойств.

Таким образом, наибольшими защитными свойствами обладают органические пленки, сформированные из объемного конгломерата глобулярной структуры с максимальной шероховатостью. Такие покрытия образуются на поверхности стали в течение трех суток в присутствие смеси производного бензимидазола и тиоцианата калия при концентрации последнего 30 ммоль/л.

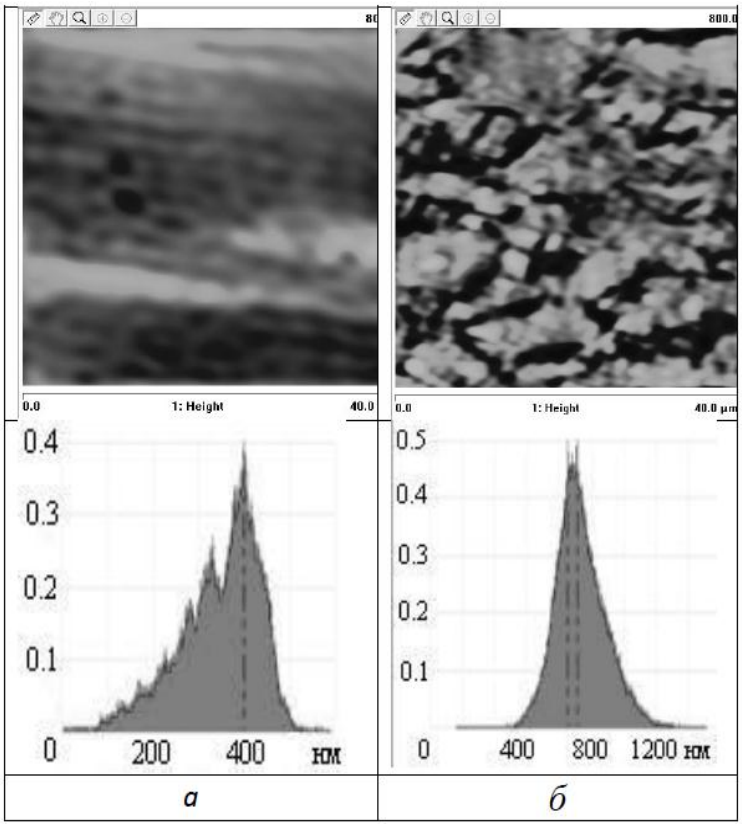


Рисунок 4 – Морфология поверхности ингибированных образцов (40х40 мкм) и гистограммы распределения высот структурных образований в зависимости от времени формирования пленки t (C_{KNCS}=90 ммоль/л): *а* – 1 сутки; *б* – 3 суток.

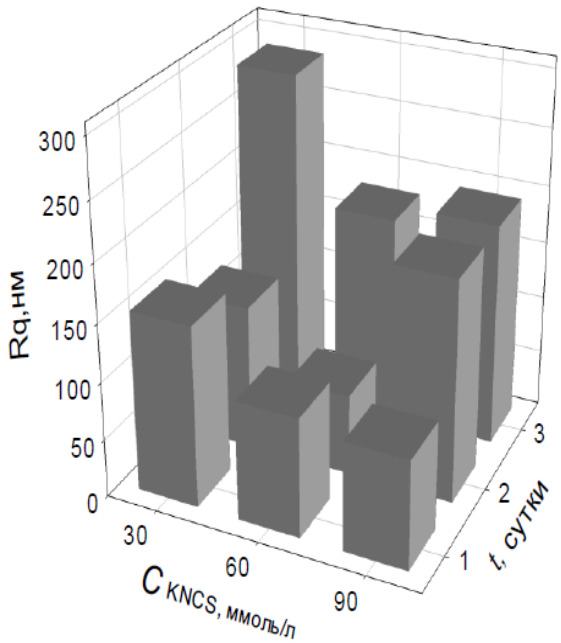


Рисунок 5 – Зависимость среднегеометрической шероховатости пленки R_q от C_{KNCS} в смесевом ингибиторе и времени ее формирования t

Список использованной литературы

1. Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н., Семенчев А.Ф., Лянгузов Н.В., Анисимова В.А. Антикоррозионные 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
2. Sidorenko E.N., Shpanko S.P., Abdulvakhidov K.G., Kuznetsova L.E.,MikhailishinA.V. Physical and Chemical Properties of Phase Films Based on the Heterocyclic Compound Modified with Bromine Anions//*Collective monograph. Proceedings of the 2017 International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications.* Nova Science Publishers, New York. 2018. P.169-176
3. Сидоренко Е.Н., Шпанько С.П., Приходько. Электропроводность антикоррозионных адсорбционных пленок // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 11. С. 1547 – 1549
4. Дебелова Т.И., Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н. Защитные свойства и физические характеристики органических пленок на поверхности прокатной малоуглеродистой стали// Сб. научных статей по матер. IV Всероссийской студенч. научно-практической конф. "Химия: достижения и перспективы". Ростов-на-Дону-Таганрог. Изд-во ЮФУ. 2019. С. 182-184

Авторы признательны ведущим научным сотрудникам НИИ Физики и НИИ ФОХ ЮФУ Бунину М.А. и Анисимовой В.А. за помощь в синтезе и исследовании поверхности органических пленок.

УДК 620.197.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
PROTECTIVE PROPERTY INVESTIGATION OF INHIBITORS BASED ON ISOTHIURONIUM SALTS BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Полынский И.В.[1], Полынская М.М.[2]
V.V. Polynskii[1], .M.M. Polynskaya[2]

[1]Иркутский национальный исследовательский технический университет (Россия, г. Иркутск)
[2]Иркутский государственный университет путей сообщения (Россия, г. Иркутск)
[1]Irkutsk National Research Technical University (Irkutsk, Russia)
[2]Irkutsk State Transport University (Irkutsk, Russia)

Введение

Основным материалом для изготовления оборудованияявляется сталь, коррозиякоторой на открытом воздухе и водных средах происходит по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Таким образом, наноразмерные дефекты играют ключевую роль в протекании процессов коррозии оборудования, и для снижения этих процессов используют ингибиторы коррозии, применение которых является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах[1].

Коррозионнаяситуация на объектах промышленности служит основанием для разработки и внедрения антикоррозионных мероприятий, включающих различные методы итехнологии защиты, направленные на повышение эксплуатационной надежности оборудования.

Метод импедансной спектроскопии дает возможность не нарушая характера течения процесса коррозии получить информацию о кинетике и механизме поведения металла в процессе формирования защитных пленок на металле, а также адсорбционного поведения ингибиторов коррозии.

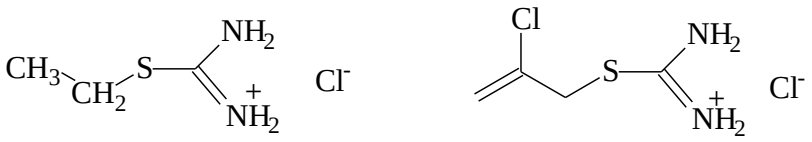
Целью данной работы является исследование защитных свойств ингибиторов коррозии методом импедансной спектроскопии. Объектами исследования выступили новые соединенияна основе изотиурониевых солей.

Объекты исследования и экспериментальная часть

Измерения и обработка результатов проводили на приборе PGSTAT 302N (MetrohmAutolab) в программе NOVA 1.8 которая позволяет выполнить расчеты и построить эквивалентные схемы. Измерение коррозии проводились в подпрограмме измерения линейной поляризации в диапазоне потенциалов от -0,1 В до 0,1 В и токов от 100 нА до 1 мА, адсорбция определялась в подпрограмме FRAimpedancepotentiostatic в диапазоне от 0.01 Гц до 100 кГц. Для измерения спектров импеданса использовалась 3 электродная электрохимическая ячейка: рабочий электрод представлял собой платиновый микроэлектрод для измерения адсорбции и стальной электрод ст20 для измерения скорости коррозии, вспомогательным электрод - платиновый и хлоридсеребряный электрод сравнения. Все измерения проводились при постоянном подержании температуры в ячейке 25^0С.

Исследования коррозии стального электрода производились по ГОСТ 9.506-87 в модельном растворе плотностью 1,12 г/см^3 составом: кальций хлористый 6-водный 34 г/л, магний хлористый 6-водный 17 г/л, натрий хлористый 163 г/л, кальций сернокислый-водный 0,14г/л. На разных концентрациях ингибиторов коррозии от 25 мг/л до 400 мг/л[2].

В качестве ингибиторов коррозии исследовались (этил)изотиуроний хлорид (1) и (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорид (2), которые были получены ранее для их использования в органическом синтезе и охарактеризованы в работе [3]. Структура изотиурониевых солей приведена на рисунке 1.



1 **2**

Рисунок 1 – Структура соединений 1 и 2.

Обсуждение результатов

Эффективность ингибирующего действия большинства органических соединений определяется их адсорбционной способностью при контакте с поверхностью металла. Как правило, эта способность достаточно велика из-за наличия в молекулах атомов или функциональных групп, обеспечивающих активное адсорбционное взаимодействие ингибитора с металлом. Такими активными группами могут быть азот-, серу-, кислород- и фосфорсодержащие группы, которые адсорбируются на металле благодаря донорно-акцепторным и водородным связям.

Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминоспирты, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имиды, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные (бензимидозолы, имидазолины, бензотриазолы и т.д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы. Хорошими защитными свойствами обладают и различные производные тиомочевины[4]. Учитывая присутствие в составе соединений 1 и 2 тиомочевинного фрагмента, нами было проведено исследование их противокоррозионных свойств методами импедансной спектроскопии.

Для определения ингибирующих свойств соединений 1 и 2 было проведено исследование влияния концентрационной зависимости ингибиторов в модельном растворе на образце стали ст20. Концентрации растворов изменялись согласно условиям ГОСТ [2] Таблица 1.

Первые поляризационные кривые ингибиторов 1 и 2 были получены после пяти минут выдержки стального электрода в растворе. Второй график измерялся после одного часа выдержки. Данные концентрационных исследований новых ингибиторов сведены в таблицу 1 и отображены на рис. 2 и 3.В первой строке таблицы 1 указана скорость коррозии стального электрода в модельном растворе без добавки ингибитора.

Таблица 1 – Зависимость скорости коррозии (10^{-2} мм/год) от концентрации ингибитора.

С, мг/л	Ингибитор 1		Ингибитор 2	
	5 мин.	1 час	5 мин.	1 час
0	16,00	-	16,00	-
25	4,51	2,40	5,34	4,35
50	5,06	2,31	4,79	6,30
100	5,42	3,62	4,08	1,24
200	4,88	2,44	1,80	3,86
400	8,03	3,82	3,59	1,64

Анализ поведения концентрационных зависимостей для соединения 1 позволяет сделать вывод о увеличении скорости коррозии при больших концентрациях (400 мг/л). Выдерживание электрода в среде с ингибитором улучшает защитные свойства (Рис. 2). Для соединения 2 зависимость от концентрации имеет сложный характер. При низкой концентрации (50 мг/л) на кривых имеется максимум, соответствующий увеличению скорости коррозии. Кроме этого для соединения 2 не проявляется четкой зависимости улучшения коррозионных свойств при дополнительном выдерживании электрода в растворе.

По всей видимости такое поведение вызвано наличием двойных связей в структуре соединения 2 и его неустойчивостью в растворе.

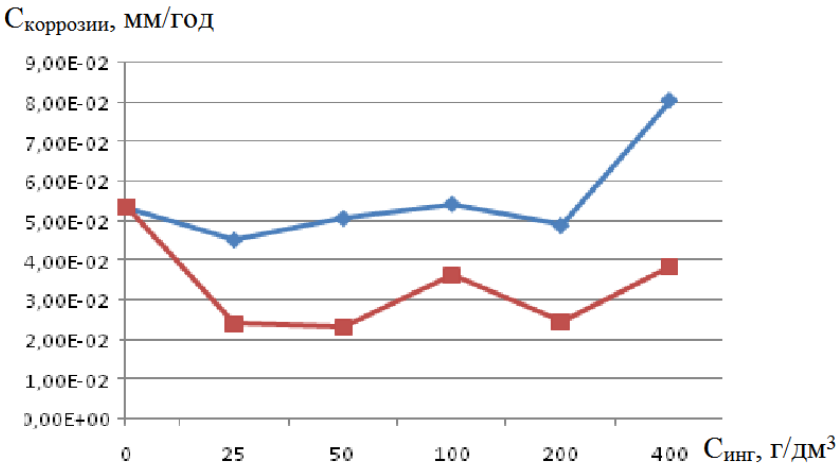


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии от концентрации ингибитора1: ◆ - сразу ; ■ - через 1 час.

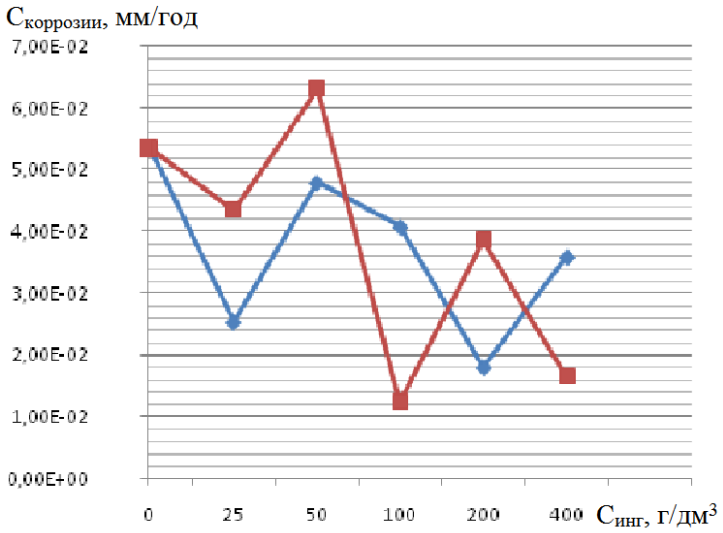


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии от концентрации ингибитора2: ◆ - сразу ; ■ - через 1 час.

Анализ поляризационных кривых на оптимальной концентрация 80 мг/л показывает, что оба соединения затормаживают анодную реакцию, так как наблюдается смещение потенциала коррозии в положительную сторону. Изменение тока коррозии идет от 13.7 мкА/см^2 (чистый раствор) до 2.0 мкА/см^2 (ингибитор 1) и 2.1 мкА/см^2 (ингибитор 2) (Рис.4).

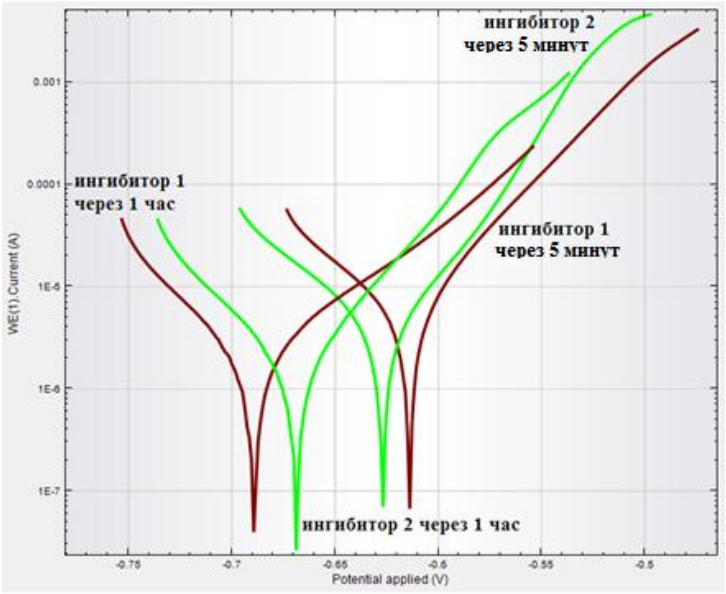


Рисунок 4 – Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст20 в модельном растворе с содержанием ингибиторов 1 и 2 80 мг/л.

Измерения адсорбции ингибиторов производилось при концентрации 80 мг/л. Для этой цели были записаны частотные спектры импеданса (диаграммы Найквиста) изображенные на рис. 5.

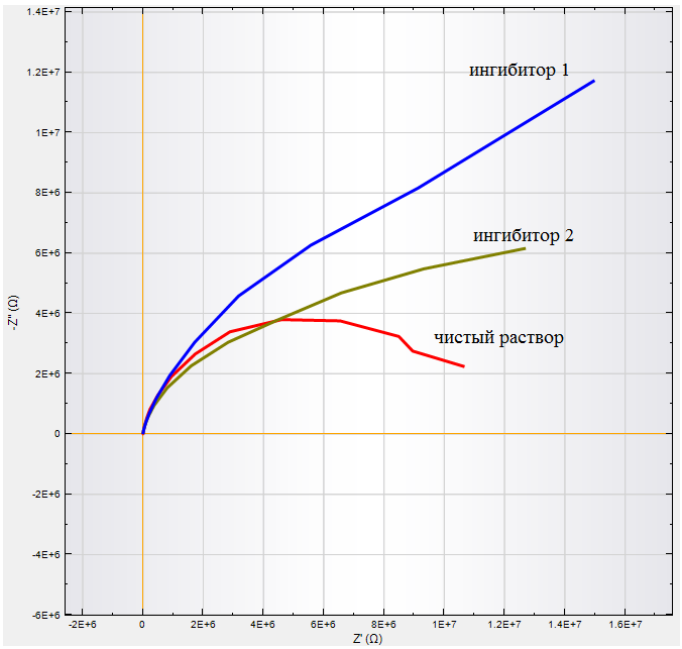


Рисунок 5 – Диаграммы Найквиста для чистого раствора и ингибиторов с концентраций 80 мг/л.

Для обработки экспериментальных данных использовалась эквивалентная схема (Рис. 6), включающая в себя R –сопротивление раствора электролита, C – емкость двойного электрического слоя и элемент постоянной фазы CPE. Импеданс элемента CPE может быть представлен формулой:

$$Z_{CPE} = 1/Y_o(j\omega)^n,$$

где j – мнимая единица, ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$), Y_0 – фактор пропорциональности n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение[5].Численные значения параметров элементов эквивалентной схемы приведены в таблице 2.

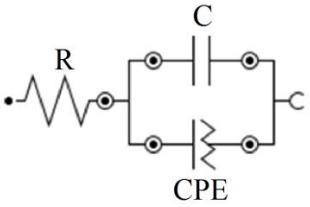


Рисунок 6 – Эквивалентная схема, моделирующая поведение стали в присутствии ингибиторов коррозии

Таблица 2. Численные значения параметров элементов эквивалентной схемы.

Образец	Y $Ом^{-1}\cdot см^{-2}\cdot с^{n}$	n	R $Ом\cdot см^{2}$	C, *нФ*
1	$1{,}8310^{-7}$	0,27	734,6	85,9
2	$2{,}1710^{-7}$	0,52	794,9	97,2

По данным частотных спектров импеданса основные отличия для 1 и 2 образца наблюдаются для параметров элемента CPE. Ингибиторы вызывают снижение емкости двойного электрического слоя, что обусловлено их адсорбцией на поверхности металла. Таким образом, можно предположить, что данные соединения можно отнести к ингибиторам коррозии блокировочного типа.

Список используемой литературы

1. Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией . – Уфа :Гос . изд -во науч .-техн . лит -ры « Реактив », 1998. – 124 с.
2. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.
3. Леванова Е.П., Грабельных В.А., Вахрина В.С., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б. Синтез новых 2-(алкенилсульфанил)-пиримидинов. Журнал органической химии. 2014. – Т. 50. – вып.3. – С. 440-444.
4. R.T. Loto, C.A. Loto, PopoolaA.P.I. J. Mater. Environ. Sci. 2012. Vol. 3. I. 5. P. 885-894.
5. Стройнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стройнова Б., Елкин В.В.. Электрохимический импеданс. Наука, М. (1991). 336 с.

УДК 620.197.3+620.193.24

ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ И ТРУБОПРОВОДОВ ДОБЫЧИ ГАЗА И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ШЕЛЬФЕ

THE FEATURES OF AN INHIBITOR PROTECTION OF EQUIPMENT AND PIPELINES AGAINST CARBON DIOXIDE CORROSION DURING NATURAL GAS AND GAS-CONDENSATE EXTRACTION ON A SHELF SEA

Чирков Ю.А.[1], Болдырев А.В.[1], Наумкин П.В.[1], Вакуленко М.И.[1], Иванова О.И.[1], Суетинов А.В.[2], Николенко И.Н.[2]

J.A. Chirkov [1], A.V. Boldirev [1], P.V. Naumkin [1], M.I. Vakulenko [1], O.I. Ivanova [1], A.V. Suetinov [2], I.N. Nikolenko [2]

[1]ООО «ИНКОРГАЗ», (Россия, г. Санкт-Петербург)

[2]ООО «Газпром добыча шельф Южно-Сахалинск (Россия, г. Южно-Сахалинск)

[1]OOO "INKORGAZ" (St. Peterburg, Russia)

[2]OOO "Gazprom dobycha shelf Yuzhno-Sakhalinsk" (Yuzhno-Sakhalinsk, Russia)

В последние годы обострилась проблема углекислотной коррозии оборудования для добычи природного газа и газового конденсата. Подобная ситуация наблюдается как на традиционных месторождениях, которые расположены на поверхности материка, так и при добыче в шельфовой зоне. Однако, при добыче на шельфе материальные затраты, связанные с устранением ущерба от коррозии, значительно выше, чем на материке, что связано с малой доступностью к местам коррозионных повреждений.

Технология добычи газа и газового конденсата на шельфе имеет некоторые особенности технологического оформления, отличные от добычи на материке. Особенностью Киринского газоконденсатного месторождения является применение этиленгликоля в качестве ингибитора гидратообразования, что предъявляет особые требования к ингибиторам коррозии.

В докладе рассматриваются результаты применения ингибиторов коррозии с разными активными составляющими на Киринском ГКМ: защитное действие, склонность к образованию эмульсий, термическая стабильность и пр.

Установлена низкая термическая стабильность ингибиторов на основе амидоаминовых и имидазолиновых активных составляющих, что приводит к отложению коксообразных продуктов на поверхностях теплообмена в зонах локального перегрева, достигающих 315°С.

В сообщении приводятся результаты промышленных испытаний нового ингибитора коррозии, активная составляющая которого обеспечивает термостойкость до 350°С, что устраняет проблему забивки теплопередающих поверхностей за счет осмоляющегося ингибитора коррозии. При этом данный ингибитора обеспечивает снижение скорости коррозии ниже допустимого значения (0,1 мм/год).

УДК 620.192.7, 620.197.3
ББК 34.66

МОНИТОРИНГ КОРРОЗИОННОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
MONITORING OF CORROSION CONDITION OF STEEL REINFORCEMENT IN REINFORCED CONCRETE STRUCTURES BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Шевцов Д.С. [1], Зарцын И.Д. [1], Комарова Е.С. [1]
D.S. Shevtsov [1], I.D. Zartsyn [1], E.S. Komarova [1]

[1]*Воронежский государственный университет* (Россия, г. Воронеж),
[1]*Voronezh State University* (Russia, Voronezh)

Аннотация: Неразрушающими электрохимическими методами выявлены участки с высокой вероятностью коррозии арматуры. Апробирована методика расчета скорости коррозии на основе градиента коррозионного потенциала на поверхности бетона.
Ключевые слова: железобетон, коррозия арматуры, мониторинг, электрохимические методы.

Abstract: Non-destructive electrochemical methods revealed areas with a high probability of corrosion of the reinforcement. A method for calculating the corrosion rate based on the gradient of the free corrosion potential on the concrete surface has been tested.
Keywords: reinforced concrete, reinforcement corrosion, monitoring, electrochemical methods.

При обследовании железобетонных (ЖБ) конструкций одна из важнейших задач – оценка состояния защитного слоя и арматуры по отношению к процессам коррозии. Решение данной проблемы позволяет прогнозировать срок безремонтной эксплуатации, а также оценить необходимость и тип ремонтных мероприятий. В экономическом выражении, следствием решения вышеуказанной задачи должно быть снижение стоимости эксплуатации ЖБ конструкции как в расчете на год, так и на весь жизненный цикл.

Решение о проведении инструментального обследования всегда базируется на данных визуального изучения состояния сооружения. Положение и характер трещин и отслоений защитного слоя фиксируется на этапе визуального обследования. Данные дефекты являются хорошими индикаторами для грубой оценки коррозионного состояния арматуры.

После выявления критических зон привлекаются неразрушающие методы оценки состояния стальной арматуры. Конечная цель – оценить скорость коррозии арматуры и сформулировать прогноз о длительности временного периода, в течение которого система защитный слой бетона/стальная арматура сохранят жизнеспособность в заданных условиях эксплуатации. Следует отметить, что неразрушающие методы мониторинга позволяют обнаружить коррозионные процессы на начальной стадии, даже при отсутствии видимых проявлений на поверхности [1].

Коррозия арматуры в железобетоне протекает по электрохимическому механизму [2]. Поэтому именно электрохимические методы нашли широкое применение при обследовании ЖБ конструкций.

В рамках данной работы решались задачи адаптации методов измерения (картирования) потенциала свободной коррозии арматуры (метод измерения потенциала полуэлемента) [3], в комбинации с методом определения удельного электрического сопротивления бетона [4], для обследования ЖБ конструкции со сроком эксплуатации более 50 лет. Вышеуказанные методы были дополнены определением положения и глубины залегания арматуры [5] и контролем карбонизации защитного слоя бетона (фенолфталеиновые пробы) по ГОСТ 31383-2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний».

Последовательность работ представлена в виде блок-схемы на рис. 1.

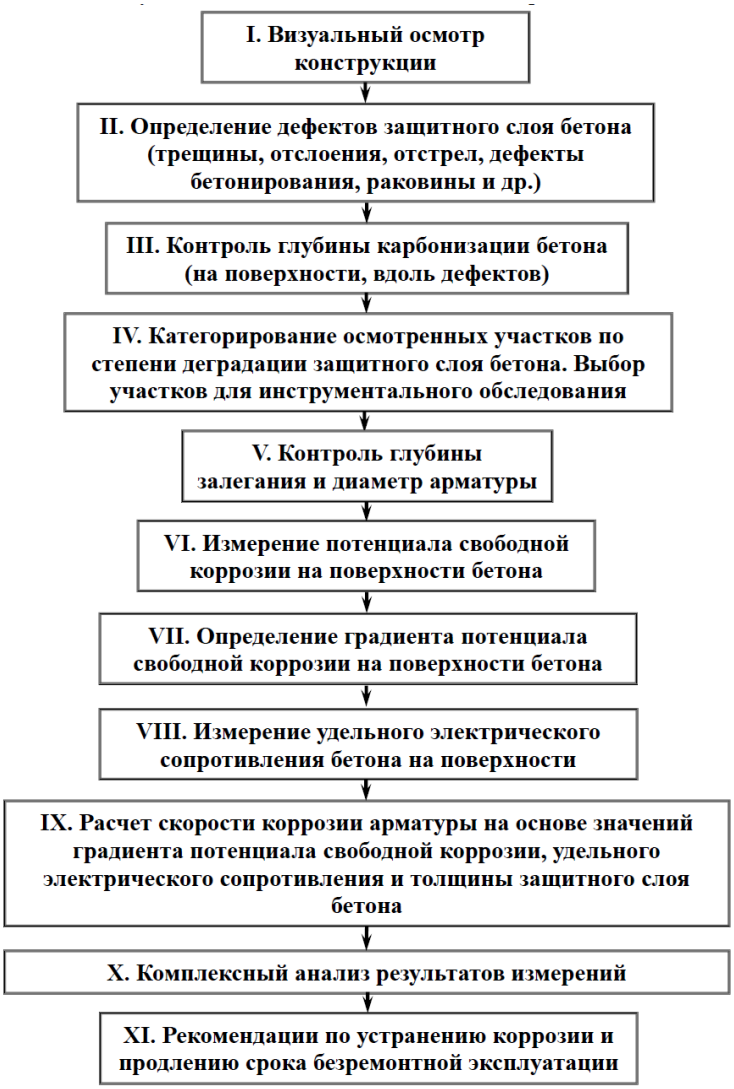


Рисунок 1 – Последовательность работ по обследованию ЖБ конструкции.

В рамках проведенного обследования проведены измерения на 27 контрольных участках. Классификация участков по степени деградации защитного слоя на основании данных визуального осмотра представлена в таблице 1. Установлено, что большая часть обследованных участков относится к I, II и III типам. Участков с самыми значительными разрушениями (V тип) не выявлено.

Таблица 1 – Классификация степени деградации защитного слоя ж/б конструкции.

Тип	**Основная характеристика**	**Количество участков (доля от общего количества обследованных участков)**
0	Без повреждений	2 (7%)
I	Неровности поверхности, небольшие трещины, например от усадки бетона	10 (37%)
II	Волосные/тонкие усадочные трещины.	8 (30%)
III	Поверхностные /тонкие трещины, признаки просачивания влаги из поверхностных трещин (выщелачивание).	6 (22%)
IV	Поверхностные/тонкие трещины, трещины в защитном слое/средние. Загрязнение поверхностного слоя хлоридами/карбонизация защитного слоя.	1 (4%)

V	Разрушение и отслаивание слоя бетона на больших площадях, очень широкие трещины. Признаки прогрессирующего развития коррозионного процесса. Значительное уменьшение сечения арматуры.	0 (0%)

Удельное электрическое сопротивление бетона на большей части участков соответствует пассивному состоянию арматуры и является следствием низкой влажности бетона и его высокой плотности. Наряду с этим, выявлены области с низким удельным сопротивлением бетона на всей поверхности (участки № 1, 2, 3, 4, 10 и 16) или локально (участки № 9, 15, 17, 19, 23, 24 и 26). Рассматриваемые области могут быть следствием наличия протечек внутрь конструкции (для участков №23, 24), недавно выполненного ремонта с насыщением бетона влагой (участки № 21, 26) или низкого качества защитного слоя бетона.

Наличие градиента потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$), а, следовательно, и градиента электрического потенциала, вдоль поверхности ЖБ конструкции является однозначным свидетельством электрохимической гетерогенности и связанного с этим риска развития коррозионных разрушений.

Определив величины градиента φ и удельного сопротивления бетона, можно оценить и величину тока макрокоррозионной пары, а, следовательно, скорость развития коррозионных разрушений. Такой подход предложен в [6] и представляется наиболее многообещающим с точки зрения практического применения при обследовании ЖБ конструкций.

Величина тока I, соответствующая заданной разности потенциалов $\Delta\varphi = -\Delta E_{кор}$, может быть вычислена по формуле, предложенной в [6]:

$$I = \frac{3\pi d \Delta\varphi(x = 3d)}{\rho}, \quad (1)$$

где d – толщина защитного слоя бетона, x – расстояние по горизонтали от места локализации наименьшего значения $E_{кор}$, ρ - удельное электрическое сопротивление бетона, $\Delta\varphi(x=3d)$ – разность потенциалов на расстоянии $3d$.

Пассивному состоянию стальной арматуры соответствует величина плотности коррозионного тока менее 0,1 мкА/см^2 [7].

На основании расчетов по уравнению (1) произведено разделение всех обследованных участков на пассивные (без коррозии арматуры) и с активацией коррозионного процесса. На участках № 3, 5, 6, 20, 24 получены локальные участки с активацией и низкой скоростью коррозии (от 0,1 до 0,5 мкА·см$^{-2}$), что при сохранении на длительном промежутке времени климатических условий, аналогичных на момент измерения, не представляют значительной опасности с точки зрения эксплуатации конструкции. На участках № 2, 11, 12, 14, 18, 22, 23 и 26 на значительной доле от обследованной площади имеет место активация с низкой скоростью коррозии (от 0,1 до 0,5 мкА·см$^{-2}$). Прогнозируемый срок до появления дефектов покрытия по причине коррозии может исчисляться десятками лет с момента начала коррозионного процесса (процесс может протекать значительное время, предшествующее моменту проведения измерений) при неизменности климатических условий. На участках № 8, 9,15, 16, 17 и 27 имеют место области со скоростью коррозии свыше 0,5 мкА·см$^{-2}$. В соответствии с модельными расчетами скорости разрушения в [7], образование трещин и отслоений может произойти через 8-16 лет с момента от начала коррозии (не определено в рамках данного обследования). На участках № 1, 4, 10 и 19 получены скорости коррозии свыше 1,0 мкА·см$^{-2}$. Разрушения защитного слоя бетона, при этом, могут быть получены в срок менее 8 лет, в случае их отсутствия на момент проведения измерений.

По результатам сопоставления трех параметров: потенциал свободной коррозии арматуры, удельное электрическое сопротивление бетона и скорость коррозии достоверно прогнозируется коррозия стальной арматуры под слоем бетона на контрольных участках № 3, 4, 6, 10, 13, 16, 17, 18 и 27. Пассивному состоянию достоверно соответствует участок №25. На остальных семнадцати участках № 1, 2, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 22, 23, 24, 26 и 28

имеют место области, которые отвечают возможному протеканию коррозионных процессов на арматуре. Для соотнесения с этапами жизненного цикла железобетонной конструкции произведено расположение участков на соответствующую диаграмму (рис. 2).

Рисунок 2 – Распределение участков с активной коррозией арматуры, полученное при сопоставлении трех параметров: потенциал свободной коррозии арматуры, удельное электрическое сопротивление бетона, скорость коррозии арматуры по уравнению (1).

Последнюю группу участков авторы работы относят к «пограничному» состоянию, т.е. такому состоянию, при котором нет возможности однозначно прогнозировать активацию коррозии арматуры и протекание процесса с высокой скоростью. При этом, в случае реализации условий окружающей среды (рост влажности воздуха, частое увлажнение конструкции и др.), прогноз на этих участках может быть изменен на негативный. Другим вариантом пограничного состояния является локализация участка с коррозией арматуры на малой по протяженности области (не более 0,5 м^2). В подобной ситуации, на остальной, значительно большей по площади, части поверхности нет предпосылок к развитию коррозии. Это связано, как правило, с наличием локальных дефектов (трещины, отслоения, отстрел бетона).

Важно отметить, что измерения на конструкции производили при относительной влажности воздуха 34%. Зависимость скорости коррозии от относительной влажности воздуха [8] показывает, что при возрастании относительной влажности воздуха свыше 65-70% прогнозируется рост скорости коррозии более 2-5 раз относительно влажности в 50% и менее. Таким образом, участки, отвечающие промежуточному состоянию, с высокой вероятностью переместятся в область с активной коррозией, и скорость деградации конструкции увеличится кратно возрастанию скорости коррозии арматуры.

Список использованной литературы

1. Elsener B., Böhni H. Potential mapping and corrosion of steel in concrete // Corrosion rates of steel in concrete. – ASTM International, 1990.
2. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шиссль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. М.: Стройиздат. 1990. 320 с.
3. Рекомендации по диагностике активной коррозии арматуры в железобетонных конструкциях мостовых сооружений на автомобильных дорогах методом потенциалов полуэлемента: ОДМ 218.3.001-2010. – М., 2010. – 20 с.
4. Polder R., Andrade C., Elsener B., Vennesland Ø., Gulikers J., Weidert R., Raupach M. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete // Materials and Structures. 2000. Vol. 33. P. 603-611.

5. Пузанов А.В., Улыбин А.В. Методы обследования коррозионного состояния арматуры железобетонных конструкций // Инженерно-строительный журнал. 2011. №7. С. 18-25
6. Bertolini L. Corrosion of steel in concrete. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2013. 414 p.
7. Andrade C., Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site // Construction and Building Materials. 1996. Vol. 10. №. 5. P. 315-328.
8. Tuutti K. Corrosion of Steel in Concrete. Stockholm, Swedish Cement and Concrete Research Institute. 1982. 468 p.

References

1. Elsener B., Böhni H. Potential mapping and corrosion of steel in concrete // Corrosion rates of steel in concrete. – ASTM International, 1990.
2. Alekseyev S.N., Ivanov F.M., Modry S., Shissl P. Dolgovechnost zhelezobetona v agressivnykh sredakh. M.: Stroyizdat. 1990. 320 p. (in Russia)
3. ODM 218.3.001-2010. Rekomendatsii po diagnostike aktivnoy korrozii armatury v zhelezobetonnykh konstruktsiyakh mostovykh sooruzheniy na avtomobilnykh dorogakh metodom potentsialov poluelementa. Moskow, 2010. 20 p. (in Russia)
4. Polder R., Andrade C., Elsener B., Vennesland Ø., Gulikers J., Weidert R., Raupach M. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete // Materials and Structures. 2000. Vol. 33. P. 603-611.
5. Puzanov A.V., Ulybin A.V. Metody obsledovaniya korrozionnogo sostoyaniya armatury zhelezobetonnykh konstruktsiy // Inzhenerno-stroitelnyy zhurnal. 2011. №7. P. 18-25 (in Russia)
6. Bertolini L. Corrosion of steel in concrete. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2013. 414 p.
7. Andrade C., Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site // Construction and Building Materials. 1996. Vol. 10. №. 5. P. 315-328.
8. Tuutti K. Corrosion of Steel in Concrete. Stockholm, Swedish Cement and Concrete Research Institute. 1982. 468 p.

Секция «Наноматериалы и композиты в электрохимических процессах»

УДК 620.197: 541.16
ББК 34.66

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
EFFECT OF ADDITIONS OF NANOMATERIALS ON ANTI-CORROSION PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON VEGETABLE OILS

Князева Л.Г.[1], Завражнов А.И.[1,2]
L.G. Knyazeva[1], A.I. Zavrazhnov [1,2]

[1]ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)
[2] ФГБОУ ВО Мичуринский государственный аграрный университет (Россия, г. Мичуринск)
[1]FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture (Tambov, Russia)
[2]FGBOU VO Michurinsky State Agrarian University (Michurinsk, Russia)

Аннотация. Показано, что наноматериалы бемит и МУНТ, по отношению к растительным маслам, проявляют ингибирующие свойства, не связанные с возникновением «наноразмерных» эффектов.
Ключевые слова: наноматериал, наноразмерный эффект, коррозия, сталь, защитная эффективность
Abstract. It has been shown that boehmite nanomaterials and multilayer carbon nanotubes, with respect to vegetable oils, exhibit inhibitory properties that are not associated with the occurrence of nanoscale effects.
Key words: nanomaterial, nanoscale effect, corrosion, steel, protective efficiency

Введение. Наноматериалы сегодня находят применение в медицине, химическом и нефтехимическом производстве, энергетике и др. [1-3]. Оно оправдано только в случае возникновения при их применении в ничтожно малых количествах «наноразмерных» эффектов, подразумевающих значительное увеличение конкретных показателей [1,4,5]. С этой точки зрения, было исследовано влияние на защитную эффективность растительных масел нанопорошка бемит, представляющего собой оксигидроокись алюминия, Al(OOH), (предоставлен ГОСНИТИ, г. Москва) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) (ООО «НаноТехцентр», г. Тамбов).

Методика эксперимента

Консервационные композиции готовили введением наноматериалов в рапсовое (РМ) и подсолнечное (ПМ) масла в количестве 0,01 – 1 масс.%. РМ получено методом холодного прессования, ПМ - методом экструдерного отжима (г. Тамбов).

Использовали методики определения физико-химических свойств масел (ГОСТы 33-82; 62-58-85, 5985-79, 9490-75). Электрохимические исследования проводили на измерительном комплексе фирмы Solartron (Великобритания) по методикам, описанным в [6]. Эквивалентные схемы, используемые для описания импеданса электрода без покрытия и покрытого масляными пленками, показаны на рис.1

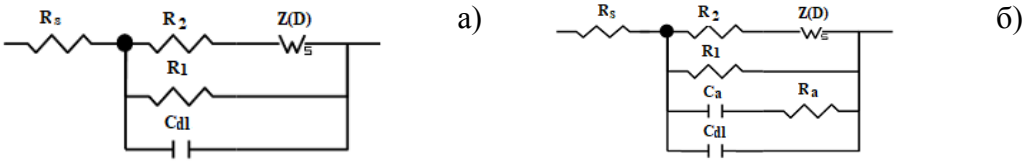


Рисунок 1 – Эквивалентная схема стального электрода без покрытия (а) и с покрытием (б), где Rs - сопротивление раствора, R_1 и R_2 – сопротивление переноса заряда в анодной и катодной реакциях, соответственно, Cdl – емкость двойного слоя, Z(D) – обобщенный конечный диффузионный импеданс; C_f , R_f – соответственно, емкость и сопротивление промежуточных адсорбированных частиц процесса окисления металла

Результаты и обсуждение

Наши исследования показали, что бемит плохо растворим в воде и маслах. Суспензии в растительных маслах слабоустойчивы вне зависимости от концентрации бемита в диапазоне 0,01 - 1 масс. %. В таблице1 показаны некоторые физико-химические свойства исследуемых композиций.

Таблица 1 – Некоторые физико-химические свойства композиций растительных масел с бемитом

Показатели	Бемит в ПМ, масс. %					Бемит в РМ, масс. %				
	0	0,01	0,1	0,5	1,0	0	0,01	0,1	0,5	1,0
Кинематическая вязкость, мм^2/с										
- при 20 ^{0}C	63	67	80	85	87	77	79	92	97	98
- при100 ^{0}C,	8,7	8,7	8,8	9,0	9,0	8,9	9,0	9,4	9,6	9,6
Кислотное число, мг КОН/г	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
$d_и$, мм при 20 ^{0}C	0,26	0,27	0,28	0,30	0,3	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30
при 150 ^{0}C	0,28	0,27	0,26	0,24	0,24	0,29	0,28	0,25	0,24	0,23

Бемит загущает растительные масла, не оказывает влияния на их кислотные числа, ухудшает смазывающие свойства (диаметр пятен износа ($d_и$) увеличивается) при комнатной температуре и улучшает - при повышенной до 150 ^{0}C ($d_и$ уменьшается).

По определенным расчетным методом [7] значениям краевых углов смачивания на стали Ст3 для пленок масляных композиций с бемитом (2 - 14^0), можно полагать, что масляные композиции будут вытеснять водные слои (77 - 82^0) с поверхности металла. Установлено, что композиции РМ, модифицированные бемитом, обладают лучшими смачивающими свойствами (меньшими углами смачивания), чем композиции ПМ.

МУНТ в маслах не растворялись. Увеличение их количества от 0,01 до 1,0 масс. % практически не оказывало влияние на кинематическую вязкость и кислотное число растительных масел.

Поляризационные измерения показали, что композиции рапсового масла лучше защищают стальную поверхность, чем пленки подсолнечного масла. Стационарный потенциал Ст3 в 0,5 М растворе NaCl при 25 ^{0}C составляет - 0,36 В (рис. 1). Пленка РМ увеличивает его на 0,31 В, а ПМ - на 0,04 В (рис. 1, табл. 2). Под пленками рапсового масла ток коррозии уменьшается, по сравнению с незащищенной сталью, защитная эффективность (Z) составляет 29 % для РМ и 21 % для ПМ, соответственно. Согласно поляризационным кривым, пленка рапсового масла на стали ускоряет катодную и замедляет анодную реакции, причем последняя лимитирует скорость процесса в целом.

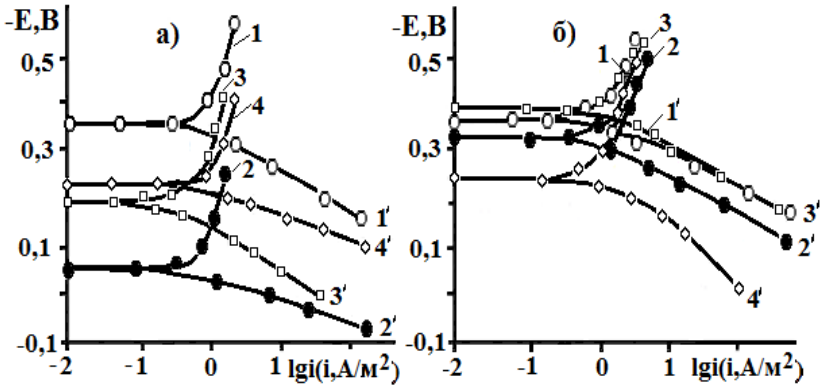


Рисунок 1 – Поляризационные кривые в 0,5 М растворе NaCl, катодные (1 – 4) и анодные (1' –4') стали Ст3, покрытой рапсовым (а) и подсолнечным (б) маслами: 1,1' – без покрытия; 2,2' – неингибированное масло; 3,3'- масло + 1масс. % Бемита; 4,4'– масло +1 масс. % МУНТ

Таблица 2 – Электрохимические характеристики стали Ст3 в 0,5 М растворе NaCl

Покрытие	Толщина пленки, мкм	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м^2	b_k, В	b_a, В	$K_{э/х}$, г/м^2·час	$Z_{э/х}$, %
Без покрытия		0,360	0,500	0,12	0,06	0,52	-
РМ/ПМ	13/12	0,05/0,32	0,36/0,40	0,12/0,08	0,04/0,06	0,37/0,41	29/21
РМ/ПМ +0,01масс.% бемита	13/12	0,05/0,32	0,36/0,40	0,12/0,08	0,04/0,06	0,37/0,41	29/21
РМ/ПМ +1масс.% бемита	15/14	0,19/0,38	0,32/0,40	0,10/0,09	0,05/0,06	0,33/0,41	37/21
РМ/ПМ+ 0,01масс.% МУНТ	13/12	0,05/0,32	0,36/0,40	0,12/0,08	0,04/0,06	0,37/0,41	29/21
РМ/ПМ+ 1масс.% МУНТ	14/13	0,22/0,25	0,31/0,40	0,12/0,08	0,04/0,06	0,32/0,41	39/21

Протяженность тафелевского участка на катодной поляризационной кривой, отвечающей процессу:

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-, \quad (1)$$

невелика, точно оценить коэффициент ее наклона сложно. Он составляет ~ 120мВ для всех композиций РМ (исключение с 1 масс.% бемита). Коэффициент тафелевского наклона анодной поляризационной кривой уменьшается на 10 - 20 мВ. Процесс коррозии протекает в кинетическом режиме. В отличие от пленки РМ, пленка ПМ на стали замедляет и катодную, и анодную реакции. Коэффициент тафелевского наклона катодной поляризационной кривой уменьшается до 80 мВ, анодной - практически не изменяется и составляет ~60 мВ.

Введение нанодобавок в количестве 0,01 масс.% практически не влияет на ход поляризационных кривых. Увеличение концентрации до 1 масс. % в к РМ приводит к увеличению потенциала коррозии, возрастанию Z на 8,10 %, соответственно. Защитное действие МУНТ чуть выше, чем у бемита. Защитная эффективность ПМ при введении исследуемых нановеществ не изменяется. Тафелевы коэффициенты катодной и анодной поляризационной кривой РМ изменяются незначительно, ПМ - не изменяются вообще. Можно предположить, что модифицирование растительных масел исследуемыми нановеществами не оказывает влияние на механизм реакций, протекающих на электродах.

При использовании метода импедансной спектроскопии выбранные эквивалентные схемы (рис.1) удовлетворительно описывают экспериментальные годографы стального электрода, о чем свидетельствует удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с рассчитанными при их использовании (рис.2). Как видно из приведенных годографов, наиболее близки к годографу стального электрода без покрытия годографы электродов, на которые были нанесены растительные масла, в том числе и с добавкой 1 масс. % бемита, что говорит о незначительном влиянии этих композиций на коррозионный процесс. Для годографов на стали, покрытых РМ с добавкой 1 масс. % МУНТ, наблюдается не только смещение, но и увеличение диаметра полуокружности, что свидетельствует о большем торможении процесса коррозии.

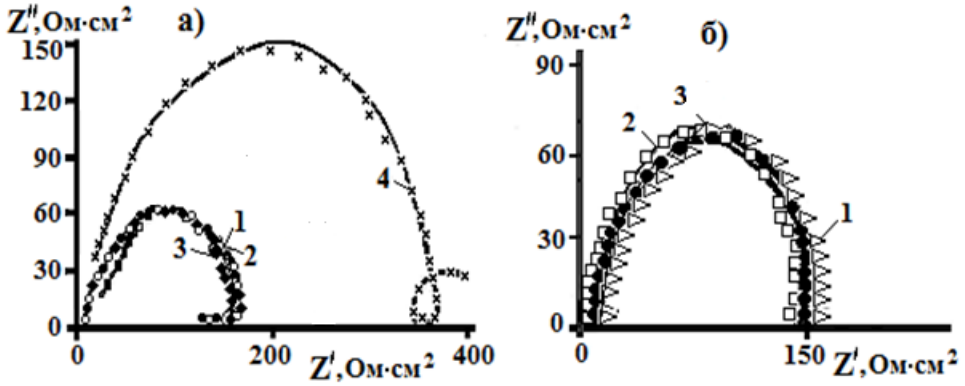


Рисунок 2 – Годографы для стали Ст 3 в 0,5 М растворе NaCl: 1- покрытие отсутствует; 2- 4 - с пленками на основе РМ (а) и ПМ (б) масел, модифицированными 3- 1масс. % бемита; 4 - 1масс. % МУНТ

В таблице 2 приведены значения параметров эквивалентной схемы, рассчитанной по

экспериментальным годографам.

Таблица 2 – Численные значения параметров эквивалентных схем для рис. 2.

Покрытие	R_s, Ом·см^2	C_f, мкФ	R_f, Ом·см^2	C_{dl}, мкФ/см^2	R_1, Ом·см^2	$Z_{инг}$, %	R_2, Ом·см^2	Z(D)-R Ом·см^2	Z(D)-T, с	Z(D)-P,
Без покрытия	2,50	-	-	33	165	-	1,7	14	21,54	0,7
РМ/ПМ	4,75/2,6	10/61	8,8/1	21/-	151/139	-	44,0/18	2560/29	0,24/6	0,8/1,0
РМ/ПМ + 1масс.% бемит	3,50/2,2	11/43	4,9/3	27/52	162/183	-/11	16,0/7	25800/550	11,69/0,2	0,7/0,7
РМ + 1масс.% МУНТ	0	0,7	255,8	4	172	4	228,0	12700	14,43	1,0

Адсорбция ПАВ в порах масляной пленки приводит к снижению емкости двойного электрического слоя. Особенно сильное снижение наблюдается при использовании РМ с добавкой МУНТ (в 8,1 раза). Пленки растительных масел облегчают процесс анодного растворения стали: происходит снижение сопротивления переноса заряда в анодной реакции (R_a) на 9 % у РМ и на 16 % у ПМ, по сравнению с незащищенной сталью. Введение 1масс. % бемита увеличивает сопротивление переноса заряда в анодной реакции на 7% у РМ, на 31 % у ПМ, по сравнению с исходными маслами. Композиция на основе ПМ обладает ингибирующим эффектом ($Z_{инг}$ =11 %), рассчитанным через R_1.

Все исследуемые композиции тормозят катодную реакцию, R_2 возрастает при нанесении пленок РМ в 25 раз; РМ с бемитом - в 9,4 раза; ПМ с бемитом R_2 - в 4 раза РМ с МУНТ – в 134 раза. Защитные покрытия существенно повышают сопротивление массопереноса через пленку катодного деполяризатора (O_2).

По данным электрохимических исследований, говорить о получении наноразмерного эффекта для композиций на основе растительных масел и наноматериалов не представляется возможным. Полученные данные подтверждают результаты ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе NaCl и термовлагокамере Г-4 (таблица 3). Как и при электрохимических исследованиях защитные свойства РМ выше, чем у ПМ (таблица 3). Введение добавок наноматериалов приводит к незначительному росту защитной эффективности исследуемых композиций. Оптимальной концентрацией бемита и МУНТ с точки зрения обеспечиваемой композициями защитной эффективности, является 1 масс.%, что не соответствует характерным рабочим концентрациям наноматериалов.

Таблица 3 - Результаты ускоренных коррозионных испытаний консервационных материалов с добавкой нанопорошка бемит

Композиция		Толщина покрытия, мкм	0,5 М раствор NaCl (14 суток)		Термовлагокамера Г – 4 (40 суток)	
Масло	$C_{бемита}$, масс. %		$K\cdot10^{-4}$ г/м^2·час	Z, %	$K\cdot10^{-4}$ г/м^2·час	Z, %
РМ/ПМ	0	15/20	45/68	70/55	6/12	95/90
	0,01	15/20	45/68	70/55	6/12	95/90
	0,1	15/20	45/68	70/55	6/12	95/90
	0,5	15/20	42/59	72/61	5/11	96/91
	1	16/21	30/46	80/69	6/12	95/90
Без покрытия		-	150		120	

Таким образом, по данным электрохимических и ускоренных коррозионных испытаний, можно утверждать, что при введении в рапсовое масло исследуемых наноматериалов «наноразмерного» эффекта, значительно повышающего защитную эффективность, не наблюдается. Незначительное повышение защитной эффективности в случае бемита можно объяснить, исходя из следующих соображений. При адсорбции AlOOH растительными маслами происходит освобождение свободного кислорода, в результате чего отдельные компоненты масла могут окисляться. Пероксиды, в свою очередь, катализируют процесс окисления жиров. Механизм реакций окисления масел объясняют перекисная теория Баха-

Энглера и теория цепных реакций Н. Н. Семенова. Образующиеся продукты окисления растительных масел с большой вероятностью могут обладать защитной эффективностью. МУНТ могут модифицировать структуру поверхности стали, способствуя снижению отрицательного воздействия агрессивных сред.

Известно, что иногда наноматериалы становятся реакционоспособными при добавлении к ним небольшого количества воды, которая сама может образовывать уникальные структуры. Нами были приготовлены водные суспензии бемита ($C_{Бемит}$: $C_{вода}$= 9:1) и получены модифицированные композиции при добавлении этих суспензий в масла. Ускоренные коррозионные испытания этих композиций показали результаты (таблица 4), аналогичные представленным выше для сухого нанопорошка, следовательно, вода не активизирует действие бемита, что, вероятно, связано с его плохой растворимостью в данном растворителе. Консервация по влажной поверхности приводит лишь к незначительному снижению защитной эффективности (на 1 – 2%).

Таблица 4 – Результаты ускоренных коррозионных испытаний консервационных материалов с добавкой нанопорошка бемит в виде водной суспензии

Композиция		Толщина покрытия, мкм	0,5 М раствор NaCl(14 сут)		Термовлагокамера Г – 4 (40 сут)	
Масло	$C_{суспензии}$ масс.%		$K \cdot 10^{-4}$ г/м^2·час	Z, %	$K \cdot 10^{-4}$ г/м^2·час	Z, %
РМ/ПМ	0	15/20	45/68	70/55	6/12	95/90
	0,5	15/20	44/59	71/61	5/11	96/91
	1	16/21	30/46	80/69	6/12	95/90
Без покрытия		-	150		120	

Выводы:

Таким образом, бемит и МУНТ, по отношению к растительным маслам, проявляют незначительные ингибирующие свойства, не связанные с возникновением «наноразмерного» эффекта. Оптимальная концентрация бемита – 1 масс. %.

Список использованной литературы

1. Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Наноструктурированные материалы и нанотехнологии. Современное состояние проблемы и перспективы// Вестник ТГТУ. 2007. Т. 13. №4. Рубрика 02. Препринт 22. Transactions TSTU. 40 с.

2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Осетров А.Ю., Зверева А.А. Углеродные наноматериалы и композиты на их основе//Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 4-1. С. 1220-1229.

3. Зверева А.А., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Кичигин В.И. Аккумулирование электролитического водорода многостенными углеродными нанотрубками//Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2015. Т. 20. № 2. С. 381-387.

4. Вигдорович В.И. Проблемы реализации энергетических наноразмерных эффектов углеродных нанотрубок и нановолокон//Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2014. № 3 (15). С. 71-79.

5. Вигдорович В.И Некоторые особенности свойств наноструктурированных материалов как участников химических процессов.//Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. № 2. С. 211-217.

6. 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". Тамбов, 2012

7. Петрашев А.И., Прохоренков В.Д. Смачивание и антикоррозионная защита металлоконструкций консервационными материалами. //Технология металлов. 2004. № 1. С. 26.

УДК 541.138

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ
COMPOSITES ON THE BASIS OF ACTIVATED CARBON MODIFIED BY NANOPARTICLES OF HEXACYANOFERRATES OF TRANSITION METALS FOR ELECTRODES OF SUPERCAPACITORS

Чернявина В.В., Бережная А.Г., Тененика О.О.
V.V. Chernyavina, A.G. Berezhnaya, O.O. Tenenika

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

Аннотация. Гексацианоферраты переходных металлов (MHCF) были синтезированы методом химического соосаждения как наноматериалы для изготовления композитных электродов. Методами рентгенофазового анализа, циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда исследованы структурные и электрохимические свойства композитов. Показано, что материал электрода С/КСоНСF имеет наилучшие электрохимические характеристики и может использоваться в суперконденсаторах.
Ключевые слова: суперконденсатор, активированный уголь, водный нейтральный электролит, гексацианоферраты металлов.
Annotation. The transition metal hexacyanoferrates (MHCF) were synthesized by chemical coprecipitation method as nanomaterials for making composite electrodes. 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/KCoHCF electrode material has the best electrochemical characteristics and can be used in supercapacitors.
Key words: supercapacitor, activated carbon, water neutral electrolyte, metal hexacyanoferrates.

Поиск альтернативных материалов для устройств накопления энергии остается актуальным. Водно-натриевые псевдоемкостные энергетические системы являются перспективными благодаря, их преимуществам: повышенная безопасность, низкая стоимость и экологичность [1-4].

Гексацианоферраты переходных металлов представляют собой важный класс стабильных координационных соединений. Большинство из них имеют цеолитную структуру, которая обеспечивает обратимую диффузию ионов и нейтральность заряда. Наночастицы гексацианоферратов не подвергаются растворению при окислении или восстановлении, что делает эти соединения перспективными [5-6]. Они проявляют высокие электрохимические характеристики и являются доступными из-за простого способа получения [7]. С учетом этого, гексацианоферраты переходных металлов можно рассматривать как электродный материал для электрохимических конденсаторов.

В данной работе получали наночастицы гексацианоферрата железа(FeHCF), никеля-калия (KNiHCF) и кобальта-калия (КСоНСF) методом химического соосаждения [8], исследовали электрохимические свойства композитных электродов С / FeHCF , С/ KNiHCF, С/ КСоНСF. Масса соли в материале электрода составляла 20% от массы активированного угля.

Композитные электроды получали путем смешивания соли, активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF) в N-метилпирролидоне до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60^0С до постоянного веса. Удельная масса активного материала составляла 8,5 мг/см^2.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате IPC PRO в стандартной трехэлектродной ячейке в 1 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода

сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противоэлектродом служил стеклоуглерод.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле : $C_{уд} = \frac{1}{m\nu(E_k - E_н)} \int_{E_н}^{E_k} I(E)dE$, где m – масса электрода, ν – скорость развертки потенциала, $I(E)$ – ток, $E_н$ и $E_к$ – пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле: $C_{уд} = \frac{I\,\Delta\tau}{\Delta E m}$, где I , ΔE, $\Delta\tau$ – ток, интервал напряжений и время заряда или разряда соответственно.

Дифрактограммы, полученных соединений MHCF регистрировали в интервале углов 2θ = 5°–85° на дифрактометре «Дрон-7» (Россия, 2008) с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения (λ = 0.154056 нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц D проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера [9]: $D = \frac{K\lambda}{FWHM\,cos\theta}$, где D – размер частицы [Å], K = 0,9 – константа Шеррера, λ = 1.5406 – длина волны [Å], FWHM – ширина пика на полувысоте [град], θ – угол дифракции [град].

На рисунке 1 представлены рентгенограммы для вещества KNiHCF и его аналогов, полученных ранее [8], где наблюдается соответствие наиболее выраженных пиков интенсивности.

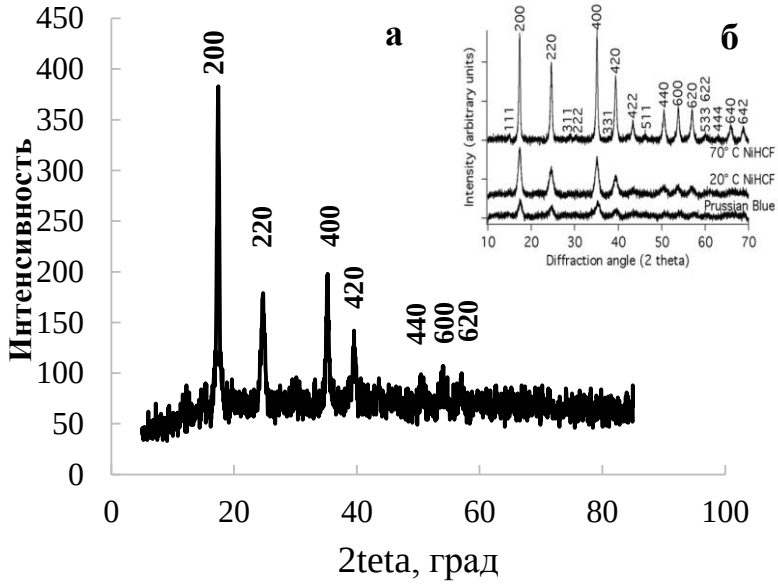


Рисунок 1 – Дифрактограммы (а) для полученного KNiHCF и (б) его аналогов, полученных ранее [8].

Рентгенограммы, полученные для других синтезированных соединений, имеют подобный вид, что указывает на их близкое строение и подтверждает гранецентрированную кубическую структуру. Размеры наночастиц исследованных соединений существенно отличаются. В случае гексацианоферрата железа D=11 нм и имеет наименьшее значение, для KNiHCF и KCoHCF они составляют 22 нм и 37 нм соответственно.

На рисунке 2 представлены циклические вольтамперограммы, полученные при ν = 2 мВ/с. Для угольного электрода наблюдается прямоугольная форма кривой, в случае композитных электродов появляются обратимые пики, связанные с протеканием окислительно-восстановительной реакции Fe^{III}/Fe^{II}, а также интеркаляции / деинтеркаляции ионов Na^+ в материал электрода по следующим механизмам [10-11]:

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + nNa^+ + ne \rightarrow Na_nFe_4[Fe(CN)_6]_3$,

$KR^{(II)}[Fe^{(III)}(CN)_6] + xNa^+ + ye^- \leftrightarrow Na_xKR^{(II)}[Fe^{(III)}_{1-x}Fe^{(II)}_x(CN)_6]_x$,

где R – Ni или Co, соответственно.

Разница потенциалов катодного и анодного пика для композитов C/FeHCF , C/ KNiHCF составляет 0,28 В, в то время как для C/ KCoHCF она имеет меньшее значение 0,11 В, что указывает на лучшую обратимость окислительно-восстановительного процесса. Очевидно, это связано с большим размером наночастиц KCoHCF (37 нм). В данном случае образуются открытые каркасы с диффузионными каналами, что способствует быстрой интекаляции-деинтеркаляции ионов Na^+ и K^+ [12]. В случае материалов FeHCF и KNiHCF размер наночастиц меньше, возникают диффузионные ограничения, обратимость процесса ухудшается.

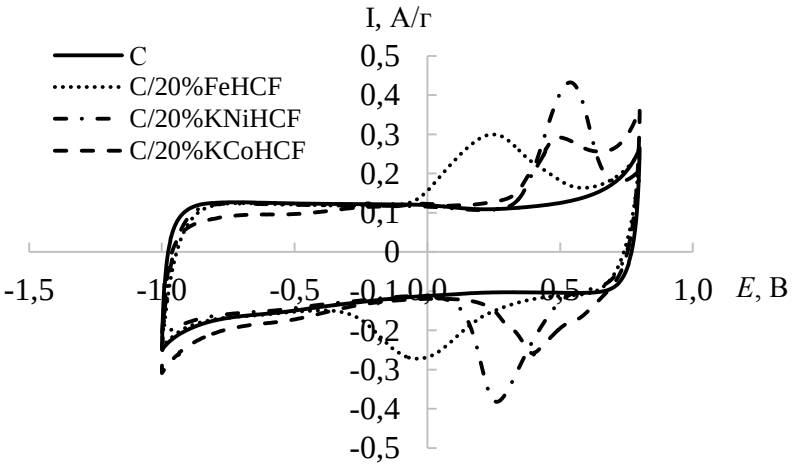


Рисунок 2 – Циклические вольтамперные кривые для угольного и композитных электродов, содержащих 20 % гексацианоферратов, снятые при $\upsilon = 2$ мВ/с

В отрицательной области потенциалов удельная емкость для всех электродов не меняется и составляет 60-65 Ф/г, в то время как в положительной области $C_{уд}$ увеличивается до 111 Ф/г в случае композитов C/FeHCF и C/KCoHCF, для C/KNiHCF $C_{уд}$ =102 Ф/г. Удельная емкость угольного электрода не меняется во всем диапазоне потенциалов и имеет среднее значение 65 Ф/г.

Гальваностатические заряд – разрядные кривые для всех электродов имеют симметричный вид и разную форму, рис.3. В случае угольного электрода происходит только заряжение двойного электрического слоя. Вид кривых композитных электродов зависит от природы материала и указывает на протекание псевдоемкостных процессов. Наибольшее увеличение удельной емкости по сравнению с угольным электродом при $I_{уд}$ = 0,1 А/г происходит для C/KCoHCF и составляет $C_{уд}$ = 84 Ф/г, для угольного электрода $C_{уд}$ = 56 Ф/г. Для композитов C/FeHCF и C/ KNiHCF удельная емкость $C_{уд}$ равна 67 и 77 Ф/г соответственно. Падение напряжения (ΔE) для угольного электрода и композитов C/FeHCF и C/ KNiHCF имеет близкое значение и составляет 41-49 мВ, в случае материала электрода C/KCoHCF оно уменьшается до 28 мВ.

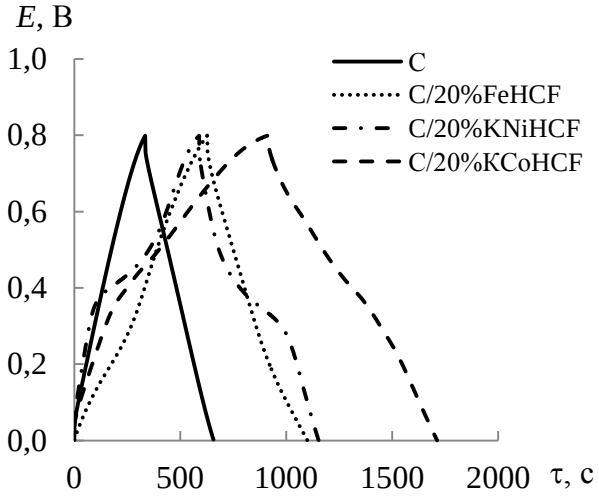


Рисунок 3 – Гальваностатические заряд-разрядные кривые для угольного и композитных электродов, полученные при $I_{уд}$ = 0,1 А/г в 1 М растворе Na_2SO_4

Таким образом, композиты C/FeHCF, C/KCoHCF и C/ KNiHCF можно использовать как материалы для положительного электрода в электрохимических конденсаторах. Установлено, что ионы натрия могут обратимо внедряться и извлекаться в структуру наночастиц гексацианоферратов переходных металлов. Композитный материал C/KCoHCF имеет наилучшие электрохимические характеристики.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (тема No13.3005.2017/4.6).

Список использованной литературы

1. Tang W., Hou Y., Wang F., Liu L., Wu Y., K. Zhu. $LiMn_2O_4$ Nanotube as Cathode Material of Second-Level Charge Capability for Aqueous Rechargeable Batteries // Nano Letters, 2013. V. 13. Pp. 2036-2040.

2. Tarascon J.M., Armand M.. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature, 2001. V. 414. Pp. 359-367.

3. Wang L., Lu Y., Liu J., Xu M., Cheng J., Zhang D., Goodenough J.B.. A Superior Low Cost Cathode for a Na Ion Battery // Angewandte Chemie International Edition, 2013. V. 52. Pp. 1964-1967.

4. Pan H., Hu Y.-S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage // Energy Environmental Science, 2013. V. 6. Pp. 2338-2360.

5. Vo V., Van M.N., Lee H.I., Kim J.M., Kim Y, et al. Synthesis and characterization of Co–Fe Prussian blue nanoparticles within MCM-41 // Materials Research Bulletin, 2009. V. 44. Pp. 78-81.

6. Siperko L.M., Kuwana T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films : I . Cupric Hexacyanoferrate // Journal of the Electrochemical Society, 1983. V. 130 Pp. 396-402.

7. Lee H.K., Kim Y. I., Park J. K. and Choi. J. W. Sodium zinc hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for sodium ion batteries // Chemical Communications, 2012. V. 48. Pp. 8416–8418.

8. Wessells C.D., Peddada S.V., Huggins R.A., and Cui Yi. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries // Nano Letters, 2011. V. 11. Pp. 5421–5425.

9. Pabst W., Gregorová E. Characterization of Particles and Particle Systems. ICT Prague. 2007. 122 p

10. Sun H., Sun H., Wang W., Jiao H., Jiao S. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$: a cathode material for sodium–ion batteries // The Royal Society of Chemistry, 2014. V. 4. Pp. 42991–42995.

11. Omarova M., Koishybay A., Yesibolati N., Mentbayeva A., Umirov N., Ismailov K., Adair D., Babaa M-R, Kurmanbayeva I., Bakenov Z. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles as a Low Cost Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // Electrochimica Acta, 2015. V.184. Pp. 58-63.

12. Pasta M., Colin W., Liu N., Nelson J., McDowell M., Huggins R., Toney M., Cui Y. Full open-framework batteries for stationary energy storage // Nature Comminication, 2014. Pp. 1-9.

УДК 620.3:621.357.7
ББК 35.35

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТАУНИТ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ
APPLICATION OF CARBON NANOTUBES TAUNIT IN GALVANIC COATINGS

Дьяков И.А.
I.A. Dyakov

Тамбовский государственный технический универсиет (Россия, г. Тамбов),
Tambov State Technical University (Tambov, Russia)

Аннотация. Синтез и изучение свойств наноструктурированных гальванических покрытий для улучшения эксплуатационных характеристик изделий имеют большое практическое значение. Перспективным направлением в области управляемого инжиниринга поверхностей становится применение углеродных нанотрубок серии «Таунит».
Ключевые слова: углеродные нанотрубки, Таунит, гальванические покрытия.
Annotation. The synthesis and study of the properties of nanostructured electroplating to improve the performance of products are of great practical importance. The use of Taunit series carbon nanotubes is becoming a promising area in the field of managed surface engineering.
Keywords: carbon nanotubes, Taunit, electroplating.

Создание электрохимических металлических и анодно-оксидных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами является одним из важных направлений развития гальванотехники. Одним из быстро развивающихся путей улучшения характеристик покрытий является применение в составах электролитов наноматериалов. В электролиты вводятся наночастицы, которые соосаждаются совместно с металлом покрытия и улучшают требуемые свойства. В настоящее время производится широкий спектр наноматериалов — оксиды, карбиды и нитриды, металлы и сплавы, углеродные материалы, которые можно применять в процессах электроосаждения.

Углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит», производимые ООО «НаноТехЦентр», представляют собой длинные полые волокна, состоящие из графеновых слоёв. Количество графеновых слоёв не более 30, диаметр от 10 до 60 нанометров. При этом количество структурированного углерода не менее 95 %.

Свойства углеродной нанотрубки УНТ «Таунит»: наружный диаметр (D) — 30…60 нм; внутренний диаметр (d) — 10…20 нм; длина (L) — 0,1…2 мкм; насыпная плотность — 0,4…0,5 г/см^3; удельная поверхность от 120 м^2/г; термостабильность до 700 ^{o}C; средний объём пор — 0,22 см^3/г; средний размер пор — 70 А; средняя теплопроводность — 2000 Вт/(м·К) [1].

Углеродные нанотрубки — достаточно прочный материал, обладающий высокими показателями механической прочности и эластичности [2, 3]. Работы по изучению механических свойств были одними из первых после открытия и синтеза УНТ. По данным авторов модуль упругости зависит от способа синтеза, типа наотрубок и их геометрических размеров, но всё равно остается достаточно высоким от 0,01 до (1,3 ± 0,45) ТПа. Модуль упругости многослойных УНТ (МУНТ), синтезированных электродуговым методом достигал (0,81 ± 0,41) ТПа, а синтезированных методом CDV — 0,27 ТПа.

Механические свойства металлов, осажденных электролитическим способом, значительно выше свойств самого металла и зависят от режимов электроосаждения, толщины покрытия и составов электролитов. Но показатели чистых металлических покрытий ниже аналогичных показателей УНТ. Например, электроосаждённый никель обладает следующими свойствами [4]: предел прочности — 0,22…0,96 ГПа, модуль упругости — 16,1…24,7 ГПа, относительное удлинение – 3,4…14,3 %.

Удельное электрическое сопротивление УНТ может принимать значения от 5,1•10-6 до 0,8 Ом/см. Такая ширина диапазона обусловлена различиями структур нанотрубок (хиральностью), наличием дефектов поверхности, наличием присоединённых радикалов (OH, CO и т. п.) [4].

Углеродные нанотрубки обладают ещё одним важным свойством — способностью изменять свою поверхностную проводимость при адсорбции атома или молекулы другого вещества. Степень изменения проводимости зависит от числа адсорбированных атомов или молекул.

В связи с тем, что УНТ является поверхностной структурой, и вся её масса заключена в поверхности слоёв, проявляются уникальные сорбционные и электрохимические характеристики [4]. Расстояние 0,34 нм между графеновыми слоями многослойной УНТ достаточно для того, чтобы внутри трубки могло разместиться некоторое количество жидкого или газообразного вещества. Заполнение внутреннего объёма УНТ происходит под действием поляризационных сил, при этом капиллярные явления сохраняют свою природу в трубках нанометрового диаметра.

Как наноразмерные графитовые структуры [5], углеродные нанотрубки представляют большой интерес не только с точки зрения своих электронных и механических свойств, но и с точки зрения их теплофизических свойств.

Теоретические оценки показывают, что при комнатной температуре теплопроводность УНТ больше, чем у графита или алмаза. Измерения показывают, что при комнатной температуре теплопроводность более 200 Вт/(м•К) для объёмных образцов однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), и более 3000 Вт/(м•К) для индивидуальных многослойных нанотрубок (МУНТ) [5].

Автором проведены исследования влияния УНТ «Таунит» на свойства электролитов и характеристики электрохимических покрытий. На подготовительном этапе в готовые электролиты вводились УНТ, объем электролита порционно обрабатывался ультразвуком и в соответствии с технологической картой обрабатывались образцы.

Составы электролитов, участвовавших в исследованиях [6-8]:

- электролит №1: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — 280…300 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 50…70 г/л, H_3BO_3 — 30…40 г/л;
- электролит №2: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — 300 г/л; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 50г/л; H_3BO_3 — 40 г/л; блескообразующая добавка Likonda Ni-A — 10 мл/л;
- электролит №3: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — 300 г/л; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 50г/л; H_3BO_3 — 40 г/л; блескообразующая добавка Likonda Ni-B — 0,3…0,4 мл/л;
- электролит №4: CrO_3 — 250 г/л, H_2SO_4 — 2,5 г/л;
- электролит №5: ZnO — 9,95 г/л, NaOH — 150 г/л, Na_2CO_3 — 6,36 г/л;
- электролит №6: ZnO - 12 г/л, NaOH - 115 г/л, блескообразующая добавка Zn-1 - 12 мл/л;
- электролит №7: $ZnCl_2$ — 35...45 г/л, NH_4Cl — 155...190 г/л, смачиватель «Колсид С» — 30...50 мл/л , блескообразователь «Колсид Б» ~ 1 мл/л.
- электролит №8: H_2SO_4 — 180...200 г/л, композиция «ЭКОМЕТ-А200» — 22...27 г/л.

Электроосаждение из электролитов №1-№7 производилось на образцы из стали 40 и Ст3 (Ст3сп) размером 30×30×2 мм. В электролите №8 выполнялось оксидирование сплавов алюминия АЛ9, АЛ25, АМг3. Размеры квадратных образцов 30×30×2 мм и дисковых образцов диаметром 30 мм толщиной 2 мм.

В ходе исследований получены результаты:

1) Выявлено, что универсальным и наиболее эффективным методом является ультразвуковое диспергирование высокой интенсивности. Экспериментально определено, что для получения 100% частиц среднего диаметра (103 ± 79,7) нм следует применять ультразвук с интенсивностью 786 Вт/см^2, амплитудой 80 мкм в течение 3-х минут.

Для электролитов с pH<7 наилучшие результаты диспергирования достигнуты применением таблетированных форм нанотрубок «Таунит». Экспериментально найдена оптимальная рецептура таблеток: углеродные нанотрубки - 6,3 % масс, сода - 60 % масс,

лимонная кислота - 0,7 % масс, поливинилпирролидон - 20 % масс. Для электролитов с pH>7 наилучшие результаты диспергирования достигнуты применением геля. Экспериментально найден оптимальный состав геля: углеродные нанотрубки - 20 % масс, триэтаноламин - 80 % масс.

2) Исследования показали, что зависимость оптических свойств электролитов от концентрации нанотрубок близка к линейной на интервале концентраций 0...100 мг/л, и является нелинейной, на интервале 100...1600 мг/л.

3) Микротвёрдость покрытия, при добавлении углеродных нанотрубок «Таунит» в электролиты, увеличивается:

- в 1,5-3 раза, для процесса никелирования по сравнению с традиционным покрытием, микротвёрдость которого 348 HV. Кратность увеличения зависит от степени очистки наноматериала от катализатора и интенсивности обработки электролита ультразвуком. Максимальное значение микротвердости 943 HV получено на очищенных от катализатора углеродных нанотрубках при концентрации в электролите 70 мг/л;

- на 28%, для процесса хромирования по сравнению с традиционным покрытием, микротвёрдость которого 900 HV. Максимальное значение микротвёрдости 1150 HV получено на очищенных от катализатора углеродных нанотрубках при их концентрации в электролите 60 мг/л;

- на 10 %, для процесса цинкования по сравнению с традиционным покрытием, микротвёрдость которого 126 HV. Максимальное значение микротвёрдости 139 HV получено при концентрации нанотрубок в электролите 50 мг/л.

- на 42% (АЛ25) и 34% (АЛ9) для процесса оксидирования алюминиевых сплавов по сравнению с традиционными покрытиями, микротвёрдость которых без оксидной плёнки составляла 103,8 HV (АЛ25) и 101,1 HV (АЛ9), оксидированных но без добавления нанотрубок 111,9 HV (АЛ25) и 103,8 HV (АЛ9). Наилучшие показатели микротвёрдости сплавов получены для концентрации наноматериала 10 мг/л - 147,4 HV (АЛ25) и 135,9 HV (АЛ9).

4) Пористость. Добавление углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в раствор электролита приводит к существенному (в десятки раз) уменьшению числа пор в покрытии вплоть до их полного исчезновения. Для процесса никелирования эффект исчезновения пор наблюдается при концентрации нанотрубок 5 мг/л и увеличение концентрации мало влияет на пористость.

5) Износостойкость. Добавление углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в раствор электролита хромирования приводит увеличению износостойкости. Наилучший показатель (20 %) получен для концентрации нанотрубок 70 мг/л.

6) Коррозионная стойкость. Добавление углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в раствор электролита цинкования снижает ток коррозии цинкового покрытия. Максимальное снижение тока коррозии (в 4 раза) получено при концентрации нанотрубок 100 мг/л.

7) Равномерность. Добавление углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в растворы электролитов приводит к снижению неравномерности покрытия:

- в ~ 3 раза для процесса никелирования по сравнению с традиционным покрытием. Наилучший показатель достигается при концентрации 30 мг/л. Никелевое покрытие без нанотрубок имеет показатель $R \approx 1,5$;

- в ~ 4 раза для хромового покрытия по сравнению с традиционным покрытием. Наилучший показатель $R \approx 0,7$ достигается при концентрации 50 мг/л, для сравнения хромовое покрытие без нанотрубок имеет показатель $R=2,6$.

8) Теплоотдача. Добавление углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в раствор цинкатного электролита увеличивает теплоотдачу к жидкости (воде) на ~15%. Наилучший результат получен при концентрации нанотрубок 400 мг/л, здесь же достигнуты максимальные показатели шероховатости поверхности покрытия (Ra=2,21, Rz=26,17, Rq=17,05 мкм).

Добавление углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в растворы электролитов оксидирования увеличивает теплоотдачу к воздушной среде:

- на ~22% в условиях естественной конвекции. Наилучший показатель достигается при одновременном использовании нанотрубок в электролите анодирования, в концентрации 500 мг/л, и в растворах окрашивания, в концентрации 1 г/л;

- на ~24% в условиях принудительной конвекции. Максимальное улучшение коэффициентов теплоотдачи наблюдается при скорости потока воздуха 5 м/с, концентрации УНТ «ТАУНИТ» в электролите оксидирования 600 мг/л.

Увеличение теплоотдачи связано с изменениями морфологии поверхностей. Максимальное (88 %) среднее арифметическое отклонение профиля оксидного покрытия алюминиевого сплава АМг3 достигается при концентрации нанотрубок 700 мг/л.

9) Выявлено, что нанотрубки внедряются в покрытие и являются дополнительными центрами кристаллизации, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов в структуре покрытия. Зафиксирован рост кристаллов никеля в местах дефектов нанотрубок. В течение 3 минут процесса размеры кристаллов никеля увеличиваются от 15 нм до 70-80 нм. Размер зёрен наномодифицированного никелевого покрытия меньше, чем размер кристаллов обычного никелевого покрытия в 3-5 раз.

Спектральный анализ химического состава поверхностного слоя (10х10х1 мкм) хромового покрытия на наличие углерода показал увеличение его содержания на 4,34 % масс. Мелкокристаллическая структура наномодифицированного покрытия ведёт к повышению микротвёрдости, износостойкости и существенному снижению порообразования (что приводит к повышению коррозионной стойкости).

Внедрение агломератов нанотрубок на поверхность покрытия и их последующее зарастание металлом позволяет получить специфическую морфологию поверхности с микрорельефом (выступы размером ~30 мкм), что приводит к повышению теплоотдачи.

10) Удельная электрическая проводимость электролитов (УЭП). Для электролитов никелирования в интервале концентраций нанотрубок от 0 до 75 мг/л наблюдается рост УЭП на 6 %. УЭП электролита хромирования меняется незначительно (~4 %) в интервале концентраций нанотрубок от 0 до 100 мг/л. УЭП цинкатного электролита практически не меняется (~1%). Однако, при добавлении геля, электропроводность электролита уменьшается на 5-6 %. Интервал концентраций нанотрубок 0...1300 мг/л. Для электролита анодирования УЭП меняется в пределах 3%. Интервал концентраций нанотрубок 0...1600 мг/л.

11) Выход по току.

Никелирование. Отмечено устойчивое снижение выхода по току на ~21% с увеличением концентрации нанотрубок. Выход по току чистого электролита составляет 80%. Наименьший показатель 59 % получен при концентрации нанотрубок 30 мг/л.

Хромирование. Влияние незначительное. Отмечены колебания в пределах ~ 7 % при случайной погрешности эксперимента 15%. Учитывая скорость осаждения хрома в 20-30 мкм/час можно сделать вывод о том, что применение углеродных нанотрубок не требует изменений токовых режимов.

Цинкование. Выход по току снижается на ~ 8% в интервале концентраций нанотрубок 0…100 мг/л и плотности тока 1 А/дм2, что снижает скорость электроосаждения всего на 1,5 мкм/ч. Применение нанотрубок в цинкатном электролите не приводит к изменению токового режима.

12) Рассеивающую способность.

Никелирование. Отмечено снижение рассеивающей способности электролита Уоттса на ~13% в интервале концентраций нанотрубок 0…75 мг/л.

Хромирование. Отмечено снижение рассеивающей способности и переход в отрицательную область значений. Рассеивающая способность исследуемого электролита, без добавления нанотрубок, составила ~5%. при концентрации нанотрубок 100 мг/л, рассеивающая способность составляла около 2%.

Цинкование. Выявлен начальный рост с последующим за ним снижением. Интервал изменения рассеивающей способности электролитов цинкования составляет 7~8%.

Максимальное значение 35% получено при концентрации нанотрубок 400 мг/л. рассеивающая способность исследуемых электролитов, без добавления нанотрубок, находилась в пределах ~26-28%.

Оксидирование сплавов алюминия. Рассеивающая способность чистого электролита составляла ~77%. С ростом концентрации наблюдается заметное снижение показателя до ~38% (400 мг/л) с последующим ростом до ~77% (1000 мг/л).

Список использованной литературы

1. Мищенко С.В., Ткачёв А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение. 2008. 297 с.
2. Smith R.C. Charge transport effects in field emission from carbon nanotube-polymer composites / R.C. Smith et al. // Applied Physics Letters.– 2005. – V.87. – P. 263105.
3. Goh, H.W. Crystalllation and dynamic mechanical behavior of double-C60-end-capped poly (ethylene ox-ide)/multi-walled carbon nanotube composites/ H.W. Goh, S.H. Goh, G.Q. Xu, K.P. Pramoda, W.D. Zhang // Chemical Physics Letters. – 2003. – V.379, N 3–4. – P. 236 – 241.
4. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук, 2004. Т. 174. С.1191-1231.
5. Hone, J. Carbon Nanotubes: Thermal Properties / J.Hone// Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – 2004. - P.603-610.
6. Литовка Ю.В., Туголуков Е.Н., Ткачёв А.Г., Дьяков И.А., Гравин А.А, Пахомов А.Н. Интенсификация теплоотдачи на алюминиевых поверхностях путём оксидирования их наномодифицированными электролитами // Вестник Тамбовского государственного технического университета, 2012. Т.18, № 4, С. 928–935.
7. Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Ткачёв А.Г., Кузнецова О.А., Попов Д.Ю., Столяров Р.А. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности, 2011. Т. XIX, №4. С. 29-33
8. Дьяков И.А., Литовка Ю.В., Ткачёв А.Г. Применение углеродных нанотрубок «ТАУНИТ» в гальванотехнике: монография. Саратов: Ай Пи Эр Медиа. 2018. 207 с.

References

1. Mishchenko S.V., Tkachyov A.G. Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svojstva, primenenie. M.: Mashinostroenie. 2008. 297 p.
2. Smith R.C. Charge transport effects in field emission from carbon nanotube-polymer composites / R.C. Smith et al. // Applied Physics Letters.– 2005. – V.87. – P. 263105.
3. Goh, H.W. Crystalllation and dynamic mechanical behavior of double-C60-end-capped poly (ethylene ox-ide)/multi-walled carbon nanotube composites/ H.W. Goh, S.H. Goh, G.Q. Xu, K.P. Pramoda, W.D. Zhang // Chemical Physics Letters. – 2003. – V.379, N 3–4. – P. 236 – 241.
4. Eleckij A.V. Sorbcionnye svojstva uglerodnyh nanostruktur // Uspekhi fizicheskih nauk, 2004. V. 174. P.1191-1231.
5. Hone, J. Carbon Nanotubes: Thermal Properties / J.Hone// Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – 2004. - P.603-610.
6. Litovka YU.V., Tugolukov E.N., Tkachyov A.G., D'yakov I.A., Gravin A.A, Pahomov A.N. Intensifikaciya teplootdachi na alyuminievyh poverhnostyah putyom oksidirovaniya ih nanomodificirovannymi elektrolitami // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2012. V.18, № 4, P. 928–935.
7. Litovka YU.V., D'yakov I.A., Tkachyov A.G., Kuznecova O.A., Popov D.YU., Stolyarov R.A. Nanomodificirovannye hromovye gal'vanicheskie pokrytiya // Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti, 2011. V. XIX, №4. P. 29-33
8. D'yakov I.A., Litovka YU.V., Tkachyov A.G. Primenenie uglerodnyh nanotrubok «TAUNIT» v gal'vanotekhnike: monografiya. Saratov: Aj Pi Er Media. 2018. 207 p.

УДК 544.654

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОНОВОГО РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ
THE INFLUENCE OF A BACKGROUND SOLUTION COMPOSITION AND TEMPERATURE ON ELECTRODEPOSITION OF PLATINUM NANOPARTICLES IN A PULSE MODE

Молодкина Е.Б., Высоцкий В.В.
E.B. Molodkina, Vysotskii V.V.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Аннотация. Продемонстрирована возможность электроосаждения на стеклоуглерод наночастиц Pt кубической формы из хлорнокислого и сернокислого электролитов в импульсном режиме. Совершенство поверхности полученных наночастиц определяли по вольтамперометрическому отклику в 0.5 М H_2SO_4 или растворе, содержащем нитрат-анионы, и сравнивали результаты с данными для ступенчатых граней монокристаллов Pt с террасами (100). Также изучено влияние температуры на процесс электросаждения наночастиц. В хлорнокислом растворе при увеличении температуры с 25 до 40ºС растет количество кристаллитов; при этом совершенство граней практически не меняется. Увеличение температуры до 60ºС ведет к возрастанию дефектности поверхности.

Введение

Известно, что некоторые электрохимические реакции являются структурно чувствительными. Примером может служить восстановление нитрата или CO_2 на разных гранях монокристаллов Pt. Работы, выполненные на хорошо охарактеризованных монокристаллах, позволили прояснить многие фундаментальные аспекты протекания этих реакций. Знания, полученные с использованием модельных поверхностей монокристаллических электродов, могут быть применены для реальных электрокаталитических систем. В последнее время появилось много работ по синтезу структурированных наночастиц (НЧ) из водно-органических эмульсий с различной преимущественной ориентацией. Этот метод имеет один существенный недостаток: необходимость отмывки от органических прекурсоров/растворителей перед использованием НЧ. Оставшиеся следы органических веществ значительно снижают эффективность работы поверхности НЧ. Альтернативой служит электроосаждение частиц Pt с заданной структурой из растворов, не содержащих органических добавок. Поверхность с преимущественной ориентацией (100) получали в своей работе авторы [1-3]. В статье [4], варьируя условия осаждения, авторы получают в различных соотношениях НЧ с гранями (100), тетрагональные и полигональные НЧ. Задачей данной работы было получение НЧ с террасами (100), которые, как известно, проявляют повышенную электрокаталитическую способность в отношении реакции электровосстановления нитрата.

Экспериментальная часть

Платину осаждали на торец стеклоуглеродного стержня (СУ) диаметром 2 мм в конфигурации мениск из растворов 0.5 М H_2SO_4+1мМ H_2PtCl_6 и 0.1 М $HClO_4$ + 1 мМ H_2PtCl_6 в импульсном режиме с частотой 50 Гц. Структуру полученных НЧ контролировали по ЦВА в серной кислоте, в растворе, содержащем нитрат-анионы, и с помощью СЭМ (Quanta 650 FEG(Fei)). ЦВА электроосажденных НЧ Pt сравнивали с ЦВА ступенчатых монокристаллов Pt(410) и Pt(210) с террасами (100) шириной 4 и 2 атома, соответственно, и ступенями (110), изготовленных по методу Клавилье [5]. Все потенциалы измерены и приведены относительно обратимого водородного электрода.

Результаты

Принятый в качестве основного режим формирования осадка представлял собой последовательность потенциостатических импульсов от 0.6/0.0 В с частотой 50 Гц в течение заданного времени. СЭМ изображения НЧ, полученных таким образом за 10 мин, представлены на Рис. 1. Осаждение Pt в сернокислом растворе приводит к образованию на поверхности кристаллитов неправильной формы с листообразными отростками. НЧ, полученные в хлорнокислом растворе, имеют более правильную кубическую форму. Для характеризации поверхностной структуры НЧ Pt используют распределение пиков на циклических вольтамперограммах (ЦВА), зарегистрированных в растворе серной кислоты. Токи на ЦВА в диапазоне 300-400 мВ отвечают адсорбции/десорбции водорода на террасах (100). Однако, поскольку имеется множество других адсорбционных мест и дефектов, пики для террас (100) выражены слабо и мало отличаются для НЧ, полученных в разных растворах. Дополнительную информацию можно получить из ЦВА в растворе 0.1 М $HClO_4$ + 20 мМ $NaNO_3$. На анодной ветви ЦВА монокристаллов с террасами (100) при 330 мВ имеется характерный пик, высота которого зависит от ширины террас (рис. 2а) [6]. На ЦВА НЧ (Рис. 2б,в) также имеется пик при этих потенциалах, высота которого больше, чем для Pt(210) (ширина террас 2 атома). Отметим, что пик более развит для НЧ, полученных в хлорнокислом растворе, и по величине соответствует модельной ступенчатой грани Pt(410) (ширина террас 4 атома).

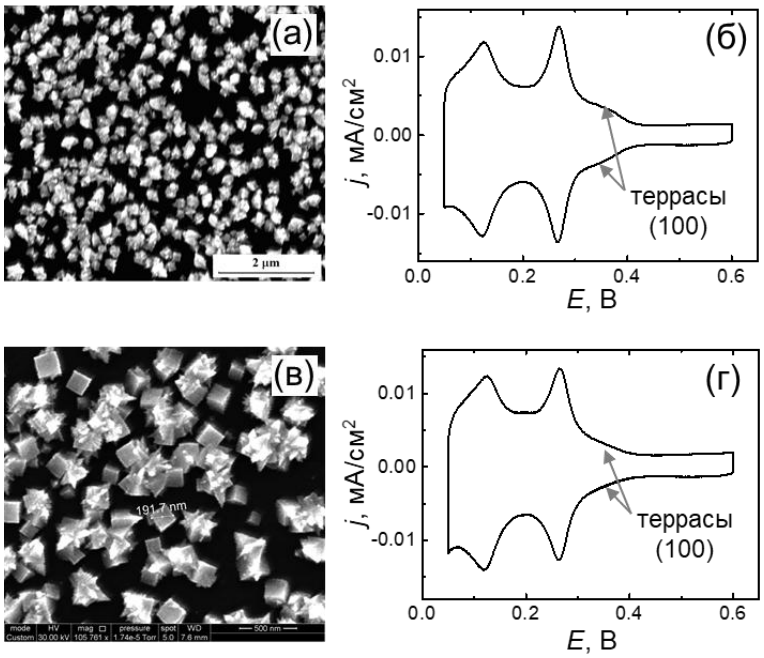


Рисунок 1 (а,в) – СЭМ-изображение Pt кристаллитов, полученных в импульсном режиме от 0.6 до 0.0 В в (а) 0.5 М H_2SO_4+1мМ H_2PtCl_6 и (б) 0.1 М $HClO_4$+1мМ H_2PtCl_6. Время осаждения 10 мин. (б,г) Соответствующие ЦВА НЧ в 0.5 М H_2SO_4. T=25°C. v = 0.01 В/с.

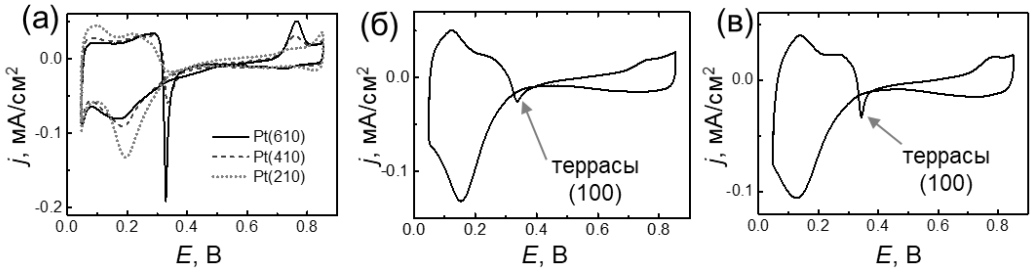


Рисунок 2 – (а) ЦВА в 0.1 М $HClO_4$ + 20 мМ $NaNO_3$ на Pt монокристаллах с разной шириной террас и (б,в) на НЧ, полученных в (б) сернокислом и (в) хлорнокислом растворах (см. Рис. 1). v = 0.05 В/с. T=25°C.

Важную роль в формировании НЧ играет также температура раствора для осаждения (Рис. 3). С ростом температуры раствора от 25°C до 40°C увеличивается количество кристаллитов, а совершенство их поверхности немного улучшается. Температура около 40°C является оптимальной. Дальнейшее повышение температуры вызывает срастание кристаллитов, что проводит к увеличению дефектности НЧ.

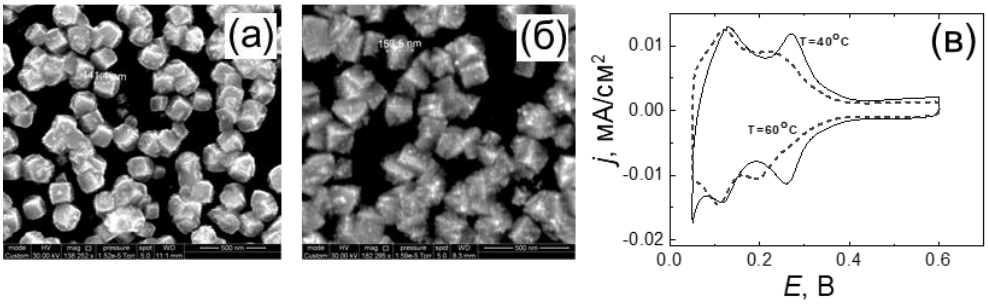


Рисунок 3 – (а, б) СЭМ-изображение осадка, полученного с использованием импульсов от 600 до 300 мВ, время осаждения 5 мин; (а) T= 40°C; (б) T= 60°C; (в) ЦВА, полученных НЧ в 0.5 М H_2SO_4. v = 0.05 В/с.

Список использованных источников

1. E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, J.M. Feliu J. Power Sources, 2013, vol. 225, pp. 323-329.
2. C. Roy, E. Bertin, M.H. Martin, S. Garbarino, D. Guay, Electrocatalysis, 2013, vol. 4, pp. 76-84.
3. A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, C. Andrei, G.A. Botton, D. Guay Adv. Funct. Mat. 2012, 22, 4172-4181.
4. T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa, H. Inoue, Electrochim. Acta, 2014, vol. 129, pp. 152-159.
5. J. Clavilier, in Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications, ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 231-248.
6. E.B. Molodkina, A.I. Danilov, M.R. Ehrenburg, J.M. Feliu, "Regularities of nitrate electroreduction on Pt(S)[n(100)x(110)] stepped platinum single crystals modified by copper adatoms", Electrochimica Acta, 2018, 278, 165-175.

УДК 544.653.2/.3
ББК 24.57

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ NaOH
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF DISPERSED NICKEL IN NaOH SOLUTIONS

Марыгина Ю.И., Протасова И.В., Калужина С.А.
Yu.I. Marygina, I.V. Protasova, S.A. Kaluzhina

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

Аннотация. Электрохимические свойства дисперсного никеля (Ni-Zn)*, полученного из электролитического сплава, были исследованы хроноамперометрическим и вольтамперометрическими методами в растворах гидроксида натрия с различными концентрациями.
Ключевые слова: Дисперсный никель, хроноамперометрический метод, вольтамперометрический метод.
Annotation. Electrochemical properties of dispersed nickel (Ni-Zn)*, obtained from an electrolytic alloy, were studied by chronoamperometry and voltammetry in sodium hydroxide solutions with different concentrations.
Keywords: Dispersed nickel, chronoamperometry, voltammetry.

Преобразование энергии и создание высокоэффективных электролизёров получения водорода ценные области исследования. Никель является электролитически активным металлом, поэтому нашёл широкое применение в качестве материала катода, применяемого в ряде электрохимически важных процессов. Принято, что атомарный водород является промежуточным продуктом при катодном выделении водорода [1]. Некоторая часть водорода может абсорбироваться поверхностным слоем никеля изменяя каталитические свойства электрода [2]. Перспективным методом получения наноматериалов для преобразования и хранения энергии является синтез их из гальванических сплавов [3]. Реакции с участием водорода обычно рассматриваются на гидрид образующих сплавах с предположением об однородности поверхности и диффузионном контроле процесса [4]. В большинстве теоретических и экспериментальных исследований процесс диффузии водорода рассматривается по отношению к строго плоской поверхности, однако реальная поверхность электрода нерегулярна, поэтому переход атома водорода может зависеть от её шероховатости [5]. Целью данной работы было изучение электрохимических свойств дисперсного никеля, полученного из электролитического Ni,Zn-сплава, в растворах гидроксида натрия.

В качестве объекта исследования выступал дисперсный никель, полученный путём селективного растворения цинка из электролитического Ni,Zn-покрытия в растворе гидроксида натрия. Осаждение сплава осуществлялось на предварительно подготовленные никелевые электроды, площадью 2 $см^2$, из электролитического раствора состава (г/л): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 57.6; $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$-56.2; NH_3 – 100 мл; NH_4Cl – 27. Осаждение осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале -1.150±0.200 В в течение 600 секунд. Толщина полученного покрытия измерялась при помощи микроинтерферометра МЕИ-4 и составила 1.1 мкм.

Полученное покрытие растворяли в 2 М NaOH в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.025 $мА/см^2$. Измерения прекращали по достижении потенциала гладкого никеля в этом растворе. Ожидается, что в данном растворе Ni должен пассивироваться и не будет образовывать растворимых продуктов окисления [5], а Zn будет окисляться из с образованием растворимых гидроксокомплексов [6]. Установлено, что в процессе

модификации сплава в 2 М NaOH формируется поверхностная фаза скелетного никеля с размерами кристаллов 40-60 нм. Площадь электрохимически активной поверхности при модификации возрастает в 4 раза сравнению с подложкой [7]. Все потенциалы в работе приведены относительно водородной шкалы. Исследования проводились в растворах гидроксида натрия с концентрацией 0.1; 0.05 и 0.01 М в условиях естественной аэрации с использованием потенциостатов ПИ 5848 и IPC-compact.

Известно, что никель легко пассивируется в растворах щелочей с образованием оксидных пленок, с последующим протеканием на них каталитических процессов [8]. Согласно диаграмме Пурбе [8] в диапазоне исследуемых pH 14.3 – 14.9 происходит образование гидроксидных плёнок $Ni(OH)_2$ и $Ni(OH)_4^{2-}$. Следует отметить, что увеличение концентрации рабочих растворов гидроксида натрия приводит к смещению стационарного потенциала массивного никелевого электрода и модифицированного Ni-Zn покрытия в более отрицательную сторону (табл.1). Согласно теории А.И. Фрумкина [9] при повышении pH в щелочных средах перенапряжение выделения водорода падает. Из этого следует, что для достижения наибольшей скорости выделения водорода необходимо поддерживать высокое значение pH [9]. Действительно, согласно полученным экспериментальным данным (табл. 1.) скорость выделения водорода увеличивается нелинейно с увеличением концентрации гидроксида натрия в пределах изученных концентраций. Такие результаты могут быть обусловлены тем, что перенапряжение реакции выделения водорода на никеле, в данном диапазоне pH, меняется незначительно или не подчиняется простой линейной зависимости. Согласно исследованиям [9], адсорбция водорода при больших плотностях тока снижает площадь электрохимически активной поверхности. Вследствие этого перенапряжение выделения водорода при высокой плотности тока увеличивается более быстро чем при низких плотностях тока, что приводит к росту тафелевского наклона.

Таблица 1 – Стационарные потенциалы и скорости катодного процесса на Ni

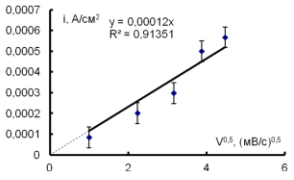
C (NaOH), моль/л	0.1	0.05	0.01
E стац, В	-0.265±0.005	-0.222±0.005	-0.188±0.005
i (-0.800 В), мА/см^2	-0.23	-0.20	-0.13
Наклон, В	-0.361	-0.284	-0.381

Для определения электрохимических свойств никелевых электродов в работе использовали вольтамперометрический и хроноамперометрический метод.

Циклические вольтамперограммы, полученные при разных скоростях сканирования потенциала (5÷30 мВ/с) в диапазоне -1.000 ÷0.000 В, использовали для оценки коэффициента твердофазной диффузии атомарного водорода в наводороженном слое никеля. Расчёт коэффициента диффузии проводили на основе зависимостей тока пика от скорости сканирования потенциала, представленных в координатах i - $v^{1/2}$ (рис. 1) [8]:

$$i_H = 0{,}4465(nF)^{3/2} C_0^H (\nu D_H)^{1/2} (RT)^{-1/2}$$

При катодной поляризации для никеля характерно наводороживание с образованием: гидридов, адсорбированного и абсорбированного водорода [5]



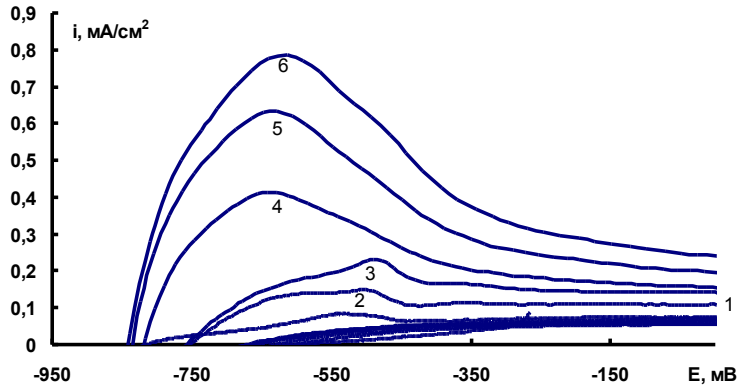


Рисунок 1 – Анализ влияния скорости развертки потенциала на скорость ионизации водорода в 0.1 М NaOH на гладком никелевом электроде: 1 - 5 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 - 15 мВ/ с; 4-20 мВ/с; 5 – 25 мВ/с; 6 – 30 мВ/с.

Анализ зависимостей тока пика от скорости сканирования потенциала, представленных в критериальных координатах диффузионной кинетики показал, что процесс ионизации водорода контролируется твердофазной диффузией (рис. 1). На основании этих зависимостей был рассчитан коэффициент диффузии водорода из наводороженного слоя, значение которого зависит от концентрации рабочего электролита и типа электрода (табл. 2). По результатам вольамперометрических измерений, в вышеуказанных условиях, коэффициент диффузии несколько уменьшается при переходе от более концентрированных растворов гидроксида натрия к менее концентрированным и зависит от степени развития поверхности.

Таблица 2 – Коэффициенты диффузии водорода определенные вольтамперометрическим методом для различных концентраций NaOH на Nimacc и (Ni-Zn)*

C(NaOH), моль/л	Электрод	D_H, см^2/с
0,1 М NaOH	Nimacc	$1{,}15*10^{-11}$
	(Ni-Zn)*	$6{,}69*10^{-13}$
0,05 М NaOH	Nimacc	$4{,}18*10^{-12}$
	(Ni-Zn)*	$9{,}96*10^{-11}$
0,01 М NaOH	Nimacc	$4{,}59*10^{-12}$
	(Ni-Zn)*	$2{,}19*10^{-12}$

Для изучения ионизации водорода из наводороженного никеля использовался хроноамперометрический метод. Никель поляризовали катодно при потенциале -0.950 В в интервале времени от 10 до 90 минут, затем растворяли при потенциале -0.350 В, отвечающем потенциалу анодного пика растворения водорода из гидрида никеля (рис. 2-3). Процесс растворения водорода характеризуется резким спадом тока во времени (рис. 3).

С использованием хроноамперометрических зависимостей были получены заряды, отвечающие растворенному в никеле водороду, толщина наводороженного слоя никеля и коэффициенты диффузии водорода из наводороженного никеля, который поляризовали катодно разное время. Хроноамперограммы, представляли в координатах $i\text{-}t^{-1/2}$ (рис. 2) и оценивали коэффициент диффузии водорода из наводороженного слоя [8]:

$$i = nC_0^H FD_H^{1/2}\pi^{1/2}\tau^{1/2}$$

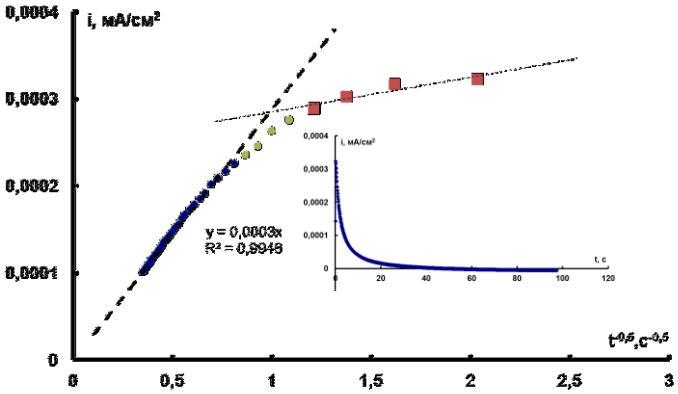


Рисунок 2 – Хроноамперограммы растворения водорода 0.1 М NaOHна гладком никелевом электроде при потенциале -0.500 В (наводороживание 10 минут при потенциале -0.950 В) в критериальных координатах диффузионной кинетики

Таблица 4 – Зависимость заряда отвечающего растворению водорода, коэффициента диффузии водорода и толщины наводороженного слоя для различных концентраций от времени наводороживания при потенциале -0,950 мВ (из хроноамперограмм)

Ni массив	0,01 М NaOH			(Ni-Zn)*	0,01 М NaOH		
		q	D			q	D
		Кл/мс2	см2/с			Кл/мс2	см2/с
	10	0,019	$6,53*10^{-13}$		10	0,058	$5,88*10^{-12}$
	20	0,005	$1,63*10^{-13}$		20	0,072	$1,32*10^{-11}$
	30	0,004	$1,63*10^{-13}$		30	0,159	$5,88*10^{-12}$
	0,05 М NaOH				0,05 М NaOH		
	10	0,015	$6,53*10^{-13}$		10	0,098	$8.00*10^{-12}$
	20	0,024	$1,47*10^{-12}$		20	0,114	$8,00*10^{-12}$
	30	0,015	$6,53*10^{-13}$		30	0,228	$1,04*10^{-11}$
	0,1 М NaOH				0,1 М NaOH		
	t	q	D		t	q	D
	мин	Кл/мс^2	см^2/с		мин	Кл/мс^2	см^2/с
	10	0,003	$5,28*10^{-11}$		10	0,035	$3,16*10^{-10}$
	20	0,004	$8,63*10^{-11}$		20	0,008	$4,24*10^{-10}$
	30	0,003	$7,90*10^{-11}$		30	0,043	$4,58*10^{-10}$

На основании результатов хроноамперометрических измерений (рис.2), при временах, отвечающих диффузионному контролю процесса ионизации водорода, проведена оценка толщины наводороженного слоя и коэффициента диффузии водорода из наводороженного электрода (табл. 3). Толщина наводороженного слоя диспесного никелвого электрода почти на порядок превышает толщину наводороженного слоя гладкого никеля и зависит от концентрации раствора электролита.

Величины коэффициентов диффузии, полученные разными методами, неплохо согласуются между собой и с имеющимися результатами других исследователей [10]. При переходе от менее концентрированных растворов гидроксида натрия к более концентрированным толщина наводороженного слоя уменьшается, но при этом происходит увеличение коэффициента диффузии водорода из него.

Таким образом, на основании хроновольамперометрических и хроноамперометрических измерений было установлено, что дисперсный никелевый электрод, полученный из электролитического никель-цинкового сплава на никеле обладает большей каталитической активностью в реакции катодного восстановления водорода. Увеличение степени дисперсности никелевого электрода способствует растворению в нём атомарного водорода.

Список используемой литературы

1. Trasatti S. // Advances in Electrochemical Science and Engineering, 1992. V. 2., P. 2.
2. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // 2004,
3. *Pound B.C.* // Modern Aspects of Electrochemistry, 1993.V. 25. P. 63
4. Nady H., Negem Mosaad // International jornal of hydrogen energy, 2018, pp. 1-9

5. Jong-Won Lee, Su-Il Pyun // Electrochimica Acta, 2005, № 50, pp. 1777–1805

6. Пшеничников А. Г. // *Электрохимия*, 1987, т. 23,вып. 4, с. 480–484.
7. Марыгина Ю. И., Протасова И. В., Калужина С. А. // Конденсировнные среды и межфазные границы, 2018, Т. 20, № 1, С. 93-101
8. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М. : Мир, 1974, 552 с.
9. Справочник химика // [под ред. акад. Б. П. Никольского]. Москва; Ленинград: Химия, 1964, Т.3, 1965, 1006 с.
10. Пчельников А. П. Электрохимия и коррозия наводороженных никеля, меди и меднониклевых сплавов в водных электролитах: дис. … докт. хим. наук. М., 2005, 241 с.

References

1. Trasatti S. // Advances in Electrochemical Science and Engineering, 1992. V. 2., P. 2.
2. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // 2004,
3. *Pound B.C.* // Modern Aspects of Electrochemistry, 1993.V. 25. P. 63
4. Nady H., Negem Mosaad // International jornal of hydrogen energy, 2018, pp. 1-9

5. Jong-Won Lee, Su-Il Pyun // Electrochimica Acta, 2005, № 50, pp. 1777–1805

6. Marygina Yu. I., Protasova I. V., Kaluzhina S. A. // Condensated media and interphase boundaries, 2018, V. 20, No. 1, P. 93-101
7. Galyus Z. Theoretical foundations of electrochemical analysis. M.: Mir, 1974, 552 p.
8. Reference chemist // [ed. Acad. B. P. Nikolsky]. Moscow; Leningrad: Chemistry, 1964, V.3, 1965, 1006 p.
9. Pchelnikov, AP, Electrochemistry and Corrosion of Hydrogen-Nickel, Copper, and Copper-Nickel Alloys in Aqueous Electrolytes: dis. ... Dr. chemical sciences. M., 2005, 241

УДК 541.138.620

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА
ANALYSIS OF MODERN SELF-REFRESHING ANTI-CORROSION COATING ON THE BASIS OF GRAPHEN

Беркетов В.П.
V.P. Berketov

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (Россия, г. Санкт-Петербург)
St. Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (St. Petersburg, Russia)

Аннотация. В докладе было рассмотрено современное антикоррозионное покрытие на основе графена, созданное и запатентованное группой ученых из Северо-Западного университета в США под руководством Цзясина Хуанга. Был проведен анализ и особенности данного антикоррозионного покрытия. Были выявлены преимущества и недостатки данного защитного покрытия. На основе изученных данных были сделаны выводы.
Ключевые слова: антикоррозионная защита, самовосстанавливающееся антикоррозионное покрытие, графен.
Annotation. The report examined a modern graphene-based anti-corrosion coating, created and patented by a team of scientists from Northwestern University in the United States under the guidance of Jiaxing Huang. The analysis and features of this anti-corrosion coating. The advantages and disadvantages of this protective coating were identified. Based on the data studied, conclusions were drawn.
Keywords: anticorrosive protection, self-healing anticorrosive coating, graphene.

Вопрос о создании надежного антикоррозионного покрытия возник в далекой древности с началом активного использования металлических элементов в повседневной жизни. Решение данного вопроса в различные исторические этапы находилось по-разному, в зависимости от существовавшего на тот момент уровня развития технологий.

На сегодняшний день сформировались определенные требования к антикоррозионным покрытиям, которые должны удовлетворяться для безопасной эксплуатации металлических изделий в различных сферах жизнедеятельности. Из-за этого появилось многообразие антикоррозионных покрытий со своими преимуществами и недостатками. Но их всех объединяет тот факт, что абсолютно любое антикоррозионное покрытие способно лишь замедлить темпы развития коррозии. Из-за разрушения антикоррозионного покрытия, теряется его эффективность и как следствие происходит поражение металлических элементов коррозией. До сегодняшних дней, вопрос о самовосстанавливающихся антикоррозионных покрытиях, способных обеспечить наиболее надежную и долговечную защиту, не был окончательно решен.

Изучив опыт зарубежных ученых из Северо-Западного университета в США [1], можно судить о том, что данная проблема исчерпала себя. Группа ученых под руководством Цзясина Хуанга разработала самовосстанавливающееся антикоррозионное покрытие. Основу защитного покрытия составляют масла с низкой вязкостью с загустителями в виде полых микрокапсул из восстанавливающего оксида графена.

Масло, как барьерное покрытие, имеет неоспоримое преимущество - способность к самовосстановлению в силу его текучести и повторного соединения при повреждении. Но, в тоже время, поскольку масло имеет низкую вязкость, оно является недостаточно устойчивым покрытием. Для придания стабильности, масло может быть загущено добавками на основе молекул, частиц или полимеров. Полые микрокапсулы из восстановленного оксида графена являются легкими сгустителями, не увеличивающими массу масляного слоя, что позволяет применять покрытие на вертикальных поверхностях.

Графен – это плоский материал, состоящий из взаимосвязанных пустот с тонкими стенками. Микрокапсулы графена обладают рядом положительных свойств:

- являются легкими сгустителями;
- эластичны;
- прочны;
- при добавлении в масло, увеличивают его вязкость;
- хорошо впитывают масло, не оставаясь на его поверхности, а проникая вглубь;
- имеют черный цвет, что облегчает визуальный осмотр покрытия.

Графен начали изучать совсем недавно, но, несмотря на это, данный материал успел занять позицию лидера в области нанотехнологий [2]. Ведь, масло с добавлением микрокапсул графена становится стабильным антикоррозионным покрытием, устойчивым как на воздухе, так и под водой. Проводились также эксперименты, показывающие, что покрытие не только предотвращает коррозию металлов, но и восстанавливается после многократного повреждения в одном и том же месте, а также остается стабильным при турбулентности воды. Покрытие можно наносить на воздухе и под водой, один из способов нанесения представлен на рисунке 1.

Рисунок 1 – Нанесение раствора r-GO

Подводя итог, можно сделать вывод, что стабильные и надежные защитные антикоррозионные покрытия можно создавать на основе масла с низкой вязкостью с добавлением легких микрокапсул в виде загустителя. В статье [1] авторы утверждают, что для создания подобных соединений можно использовать не только капсулы r-GO, но и другие легкие частицы, что также позволит создать дополнительные функции для усиления защитных покрытий.

Список использованной литературы

1. Self-Healing Microcapsule-Thickened Oil Barrier Coatings. 2019 [Электронный ресурс]. URL: https://spj.sciencemag.org/research/2019/3517816/.

2. Ощаги Хание, Мохтари Али. Исследование антикоррозионных свойств нетканого полиэстерного слоя, дополненного графеном // Молодой учёный. Международный научный журнал. 2017. № 21 (155).

УДК 621.357.5
ББК 34.663

ОЧИСТКА ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ПОСЛЕ СВЕРЛЕНИЯ
THE DESMEAR PROCESS FOR PRINTED CURUIT BOARDS AFTER DRILLING THE THROUGH HOLES

Деревянных П.Н.[1], Григорян Н.С.[1], Абрашов А.А.[1], Ваграмян Т.А.[1], Желудкова Е.А.[1], Василенко О.А.[1]
P.N. Dereyannykh [1], N.S. Grigoryan [1], A.A. Abrashov [1], T.A. Vagramyan [1], E.A. Zheludkova [1], O.A. Vasilenko [1]

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

Аннотация. Исследованы зарубежные и отечественные растворы для очистки отверстий печатных плат после сверления. Разработаны растворы для стадий очистки отверстий печатных плат и определены параметры процессов. Показано, что по технологическим характеристикам разработанные растворы не уступают зарубежным аналогам.
Ключевые слова: печатные платы, наволакивание смолы, перманганатная очистка отверстий.
Annotation. The experimental studies of foreign and indigenous compositions for removing resin smear in the through holes were carried out. The compositions for the process of removing smear after drilling the through holes were invented, and process parameters were determined. It was shown that the compositions of the invention are comparable to foreign counterparts by process characteristics.
Keywords: printed circuit boards, smear, permanganate desmear process of the holes.

В процессе сверления отверстий печатных плат (ОПП) происходит наволакивание высверливаемого материала - смира (от англ. smear), представляющего собой смесь компонентов диэлектрика (эпоксидной смолы и стекловолокна) и металлической меди с торцов контактных площадок, на поверхность стенок отверстий печатных плат (ПП). Наволакиваемые загрязнения негативно сказываются на адгезии и равномерности осаждаемого в отверстиях слоя химической и затем гальванической меди.

Для подготовки отверстий к металлизации требуется удалить наволакивание смолы, повысить микрошероховатость поверхности, удалить выступающие фрагменты стекловолокна.

Перманганатная очистка - наиболее перспективный метод очистки ОПП, имеющий ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с другими способами очистки. Этот процесс устраняет наволакивание и обеспечивает шероховатость стенок отверстия, необходимую для простого и качественного нанесения палладиевого катализатора перед последующей металлизацией [1]. В процессе очистки не происходит глубокого протравливания диэлектрика, которое бы ухудшило качество изоляции [2].

Регламентируемая старым отраслевым стандартом очистка отверстий в растворах на основе калиевых солей перманганата не удовлетворяет современным требованиям по следующим причинам:

-раствор является нестабильным вследствие невысокой растворимости калиевых солей перманганата (по сравнению с перманганатом натрия)

-при остывании концентрированных растворов происходит их высаливание

-образующийся осадок загрязняет ролики, стенки нагревателей и другое оборудование, а также ухудшается качество очистки.

В настоящее время российские производители печатных плат используют для очистки отверстий растворы зарубежных компаний.

Целью настоящей работы была разработка растворов для стадий процесса перманганатной очистки отверстий печатных плат после сверления.

Известно, что современная очистка отверстий печатных плат представляет собой трехстадийной процесс, состоящий из стадий набухания, травления и нейтрализации. Анализ литературы показал, что набухание просверленной платы производят в водном растворе органических растворителей при температуре 65–70 °С в течение 2–10 мин, затем после промывки, непосредственное травление смира в растворе перманганата (калия или натрия) при температуре 65–80 °С в течение 8–10 мин. Как уже отмечалось выше, предпочтительнее перманганат натрия. Затем производится тщательная промывка, которая, к сожалению, не удаляет полностью остатки оксидов марганца, поэтому далее проводится стадия нейтрализации с целью удаления этих оксидов. Нейтрализацию производят в водном растворе, содержащем восстановитель и какие-либо добавки (ПАВ, кислоты) при температуре 20–50 °С в течение 3–5 мин.

Вышеприведенные режимы технологического процесса определяет технологический регламент предприятий, которые в настоящее время используют импортные продукты. При разработке новой технологии следует учитывать, что ухудшать эти параметры, например, за счет повышения температур или увеличения продолжительности процесса нежелательно.

Образцами служили пластины нефольгированного диэлектрика марки FR-4, предварительно обработанные на шлифовальном станке с целью оголения стекловолокна.

Критериями оценки качества очистки отверстий печатных плат являлись следующие показатели: микрорельеф поверхности, полученный на конфокальном микроскопе, показатели шероховатости - Ra, Rz (мкм), краевой угол смачивания – θ° и убыль массы образца - WL (мг/дм^2). Разработанные растворы сравнивали с зарубежным аналогом по перечисленным критериям.

Был исследован ряд сочетаний различных органических растворителей и разработан раствор для стадии набухания, содержащий водорастворимые компоненты: А (из класса эфиров) и Б (из класса многоатомных спиртов). В таблице 1 приведена зависимость убыль массы образца в зависимости от компонентов раствора. С учетом значения убыли массы для зарубежного раствора (9-14 мг/дм^2) был выбран рабочий интервал концентраций компонентов (выделен рамкой). Как видно из приведенных данных, оптимальными являются 50 мл/л компонента Б и 100 мл/л компонента А.

Таблица 1

WL, мг/дм^2		Концентрация компонента Б, мл/л			
		30	40	50	70
Концентрация компонента А, мл/л	90	8,63	8,66	9,01	8,93
	100	8,08	8,72	13,94	10,38
	120	7,67	9,34	13,15	9,86
	175	6,73	9,71	13,55	8,65

В таблице 2 приведены значения критериев оценки для разработанного и зарубежного растворов набухания. Видно, что разработанный раствор не уступает зарубежному по основным характеристикам.

Таблица 2

Показатели	Зарубежный аналог		Разработанный раствор	
	До	После	До	После
Ra, мкм	0,38	0,70	0,56	0,88
Rz, мкм	3,08	5,13	4,68	6,55
$\theta,^{\circ}$	73	78	72	74

WL(sf), мг/дм^2	13,20	13,94

Для стадии травления был приготовлен раствор на основе перманганата натрия и натриевой щелочи. Исследована зависимость краевого угла смачивания поверхности от концентрации перманганата натрия (рис.1). На основании полученных данных была выбрана оптимальная концентрация перманганат-иона, равная 50-60 г/л. Приведенные в таблице 3 показатели свидетельствуют о том, что разработанный раствор не уступает зарубежному аналогу по достигаемым результатам.

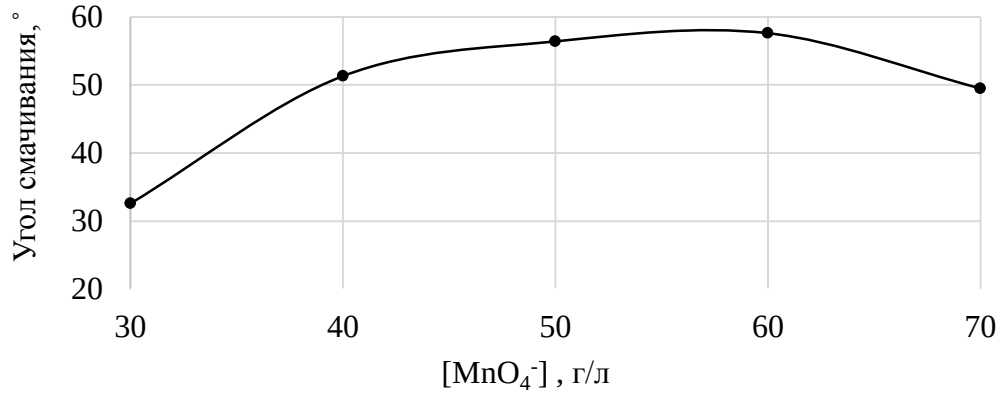


Рисунок 1 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности от [MnO_4^-]

Таблица 3

Показатели	Зарубежный аналог		Разработанный раствор	
	До	После	До	После
Ra, мкм	0,38	0,70	0,46	0,78
Rz, мкм	3,08	5,13	3,68	5,85
θ, °	73	78	75	81
WL(sf), мг/дм^2	13,20		13,34	

Для стадии нейтрализации был разработан раствор, содержащий серную кислоту и восстановитель. В качестве восстановителя был выбран компонент из класса аминов. Определены рабочие интервалы концентраций компонентов раствора. Установлено, что по характеристикам разработанный раствор нейтрализации не уступает зарубежному аналогу.

Т.о., разработаны композиции для стадий технологического процесса очистки ОПП после сверления, не уступающие по достигаемым результатам зарубежным аналогам.

Список использованной литературы

1. Махмудов М. Механическая обработка печатных плат. – М.: Радио и связь. 1986.72 с.
2. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат//Технологии в электронной промышленности, 2006. №1.

References

1. Makhmudov M. Mechanical treatment of printed circuit boards. – M.: Radio and connection. 1986. 72p.
2. Tereshkin V., Grigoreva L., Fantgof Zh. Surface and holes preparation in printed circuit boards production//Technologies in electronic industry, 2006. №1.

УДК665.7
ББК 35.514

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ
RESEARCH OF THE EFFECT OF NANOSTRUCTURED CARBON ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PETROLEUM PRODUCTS

Корнев А.Ю., Бусин И.В., Нагорнов С.А., Ликсутина А.П., Мещерякова Ю.В.
A.Yu. Kornev, I.V. Busin, S.A. Nagornov, A.P. Liksutina, Yu.V. Meshcheryakova

ФГБНУ «Всероссийский научноисследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов
FSBSI All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Tambov

Аннотация: в статье представлены результаты по исследованию влияния наноструктурированных присадок на смазывающие свойства пластичных смазок и дизельного топлива.
Ключевые слова: наноструктурированный углерод, светлые нефтепродукты, пластичные смазки, физико-химические характеристики.
Annotation: The article presents the results of the study of the effect of nanostructured additives on the lubricating properties of greases and diesel fuel.
Key words: nanostructured carbon, light petroleum products, plastic lubricants, physical and chemical characteristics.

Одним из традиционных способов улучшения смазывающих свойств служит использование в составе нефтепродуктов специальных присадок, потребность в которых растет по мере разработки новых марок нефтепродуктов [1 – 3]. Большой интерес вызывает исследование влияния наноструктур на смазывающую способность, а также другие свойства нефтепродуктов, при этом важную роль играет фиксация именно наноразмерного эффекта, когда микроколичества нановещества способны инициировать макроскопические изменения свойств.

В ФГБНУ ВНИИИТиН были исследованы присадки в нефтепродукты на основе наноструктурированного углерода – Таунита и Графена, производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов. Основные свойства наноструктурированного углерода представленны в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые характеристики наноуглеродных добавок

Парамеры	Таунит	Таунит-МД	Параметры	Малослойные графеновые нанопластины (паста)
Внешний диаметр, нм	20…70	30…80	Число слоев	3…5
Внутренний диаметр, нм	5…10	10…20	Толщина нанопластин, нм	1…2
Длина, мкм	2 и более	20 и более	Размер нанопластин, мкм	2…10
Насыпная плотность, г/см^3	0,4…0,6	0,03…0,05	Содержание кислорода, масс. %	9…13
Удельная поверхность, м^2 /г	120…130	180…200	Содержание серы, масс. %	менее 0,7
Термостойкость, °С	до 600	до 600	Удельный коэффициент поглощения, л г$^{-1}$ см$^{-1}$	58…63

В качестве нефтепродуктов были использованы топливо дизельное и пластичные смазки, производства ФГБНУ ВНИИТИН, представляющие собой аналоги смазки «Солидол» и

«Графитная», но изготовленные из глубокоочищенного отработанного индустриального масла (таблица 2) [5, 6].

Таблица 2 – Характеристики пластичных смазок изготовленных на базе отработанных индустриальных масел

Показатель	Аналог Солидола	Аналог Графитной
Содержание свободной щелочи (на NaOH), %	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2
Кислотное число, мгКОН/г	0	0
Содержание воды, %	до 3	до 3
Коррозионное воздействие	выдерживает	выдерживает
Температура каплепадения,°С	90 – 120	100 – 125
Смываемость смазки	2,3	2,4

Использование в качестве основы пластичной смазки глубокоочищенного отработанного индустриального масла позволяет решить проблему ресурсосбережения и снизить затраты на ее производство. Применяемый при этом способ получения пластичной смазки сочетает в себе процесс очистки отработанного индустриального масла с добавлением загустителя и присадок, упрощен и адаптирован для применения в условиях малых предприятий и может быть реализован в нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности и отраслях, связанных с переработкой нефтеотходов.

При изготовлении аналога графитной смазки смазок в качестве наполнителя используется масс. 10 % антифрикционного наполнителя – графита ГС 4, ГС 10 или ГС 12. Предположительно применение меньшей концентрации наноструктурированного углерода позволит снизить себестоимость получаемой смазки, повысить ее противоизносные свойства и уменьшить расход сырья.

Смазывающие свойства пластичных смазок с присадками исследовали по изменению диаметров пятен износа шариков на четырехшариковой машине трения (ЧШМТ) в зависимости от температуры и вида присадки. Полученные результаты представлены в виде графиков (рисунок 1).

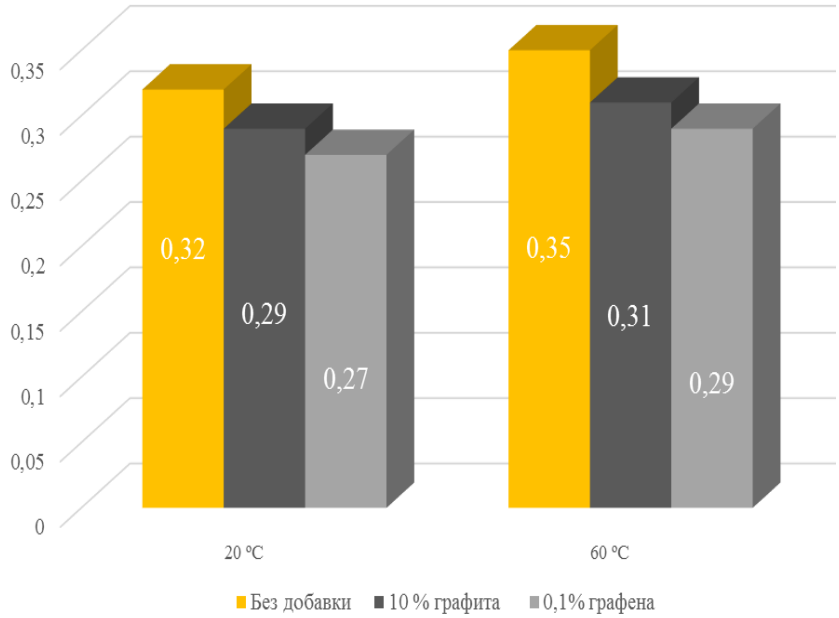


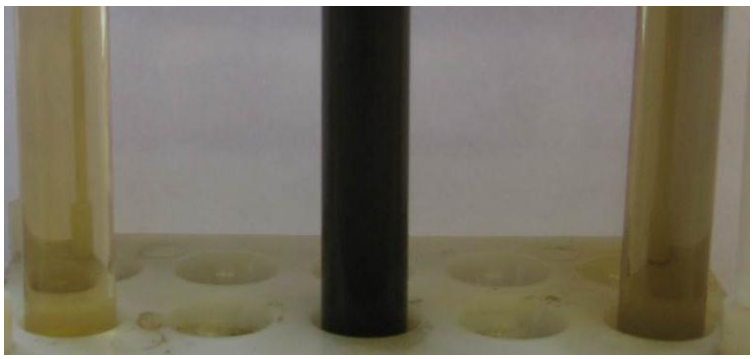
Рисунок 1 – Зависимость диаметра пятна износа шариков на ЧШМТ от температуры и вида присадки в пластичной смазке.

Дальнейшим этапом исследований стало изучение смеси дизельного топлива и УНМ. Для этого использовали дизельное топливо с физико-химическими характеристиками, приведенными в таблице 3, в которое первоначально вносили 0,1 масс. % УНМ.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики дизельного топлива

Показатели	ДТ	ДТ + 0,1 % УНМ	ГОСТ Р 52368	ГОСТ 305 Л / З
Цетановый индекс (расчетное значение)	42	42	46,0	выше 45
Фракционный состав: до температуры 180 ºС (по объему), % при температуре 250 ºС (по объему), % до температуры 340 ºС (по объему), % при температуре 350 ºС (по объему), % 50 % (по объему) перегоняется при t, ºС 95 % (по объему) перегоняется при t, ºС	 1 41 93 95 264 350	 0 41 92 95 261 354	 не более 10 менее 65 не более 95 не менее 85 не выше 360	 не выше 280 не выше 360
Кинематическая вязкость при 20ºС, мм^2/с	3,8	3,9	-	3,0-6,0 /1,8-5,0
Температура помутнения, ºС	-13	-13	-	- 5/-25
Температура застывания, ºС	-29	-28	-	-10/-35
Температура вспышки в закрытом тигле, ºС	55	55	выше 55	выше 62/40
Плотность при 15^{0}С, кг/м^3	837	839	800-845	-
Плотность при 20^{0}С, кг/м^3	833	835	-	< 860/840
Кислотность, мг КОН/100 см^3	1,5	1,5	-	< 5 / < 5

Как видно из приведенных данных, значительных изменений физико-химических характеристик дизельного топлива не наблюдается, вместе с тем при внесении данной концентрации УНМ наблюдались значительные изменения во внешнем виде – топливо окрашивается в темный цвет и становятся практически непрозрачным, фактически теряет товарный вид. При снижении концентрации УНМ в 10 раз внешний вид ДТ остался практически неизменным, изменился лишь цветовой оттенок – ДТ с добавкой УНМ имело сероватый оттенок тогда как у исходного ДТ он был светло-желтым (рисунок 2).



1 2 3

Рисунок 2 – Внешний вид образцов ДТ с различной концентрацией УНМ
1 - исходное ДТ, 2 - ДТ с добавкой 0,1 % УНМ, 3 - ДТ с добавкой 0,01% УНМ

Дальнейшее наблюдение показало, что в отличие от смазок, частицы УНМ не образуют стабильной коллоидной системы в ДТ. С течением времени они укрупняются и оседают под действием гравитационных сил. Данный процесс наблюдается как визуально, так и при помощи фотонной корреляционной спектроскопии (таблица 4).

Таблица 4 – Динамика изменения размеров и количества частиц в течение 48 часов с момента внесения УНМ в дизельное топливо

Время, ч	0	0,5	1	3	6	9	12	24	48
D, нм	33,3	95,9	111,5	151,0	185,8	204,3	276,5	374,2	797,2
S, нм	$4{,}8\cdot10^{6}$	$7.2\cdot10^{5}$	216,8	85,7	94,8	58,0	68,8	83,5	180,7

Далее были проведены исследования смазывающих свойств исходного дизельного топлива и топлива с добавлением УНМ при 20 и 60 ºС (рисунок 3).

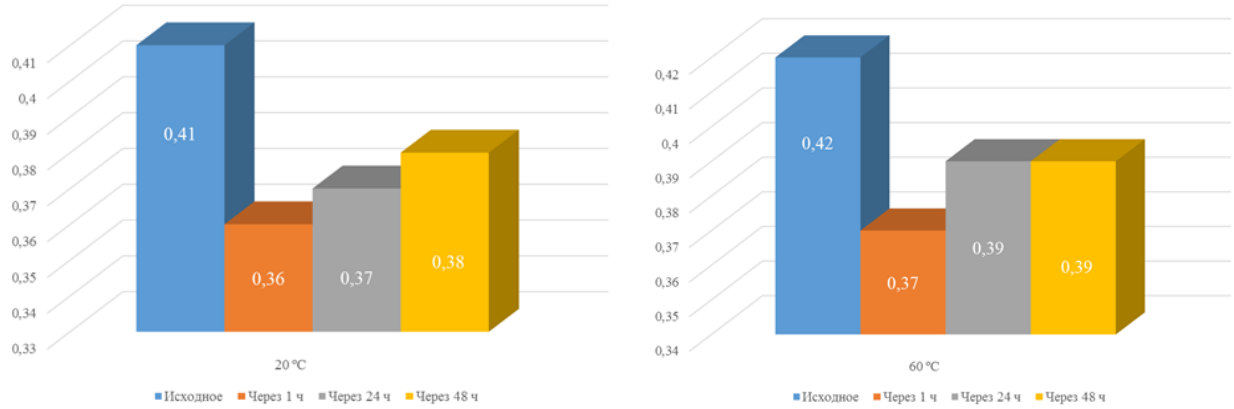


Рисунок 3 – Изменение смазывающих свойств ДТ с 0,01 % УНМ при 20 (а) и 60(б) ºС

По мере укрупнения и оседания частиц УНМ смазывающая способность топлива снижается, однако превышает смазывающие свойства исходного дизельного топлива без добавления УНМ даже на вторые сутки. Можно предположить, что в топливе во взвешенном состоянии остается часть УНМ, улучшающих смазывающие свойства.

По результатам измерения диаметра пятна износа шариков на ЧШМТ видно, что даже оставшегося количества УНМ достаточно для улучшения смазывающей способности топлива на 7,3 % (при 20 ºС) и 7,1 % (при 60 ºС) по сравнению с исходным топливом без добавок. В тоже время через час после внесения добавки улучшение составляло 12,2 % (при 20 ºС) и 11,9 % (при 60 ºС) соответственно.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- добавление 0,1 % углеродного наноматериала (УНМ) в пластичную смазку вместо 10 % графита ГС 10 способствует не только снижению расхода компонентов в массовых единицах, но и улучшает смазывающие свойства конечного продукта по сравнению с исходной смазкой без наполнителя на 15,6 %, а по сравнению со смазкой с наполнителем ГС 10 – на 6,9 % (при 20 ºС).

- добавление 10 % графита ГС 10 улучшает смазывающие свойства исходной смазки лишь на 9,3 % (при 20 ºС).

- при 60 ºС 10 % графита ГС 10 дают улучшение смазывающей способности по сравнению с исходной смазкой без наполнителя в 11,4 %, в то время как 0,1 % УНМ – 17, 1 %.

– не зафиксировано заметного изменения физико-химических свойств дизельного топлива (кроме смазывающих) от добавления малых количеств УНМ;

– зафиксировано постепенное укрупнение и оседание частиц УНМ с течением времени.

– зафиксировано улучшении смазывающей способности ДТ, даже после оседания большинства частиц УНМ.

Добавление УНМ в дизельное топливо, как и в случае с пластичными смазками, приводит к улучшению смазывающей способности, однако без применения ПАВ коллоидная система «дизельное топливо – УНМ» является нестабильной и уже через сутки большая часть частиц оседает на дно емкости. При этом топливо по внешнему виду становится прозрачным, но имеет сероватый оттенок, в отличие от ярко выраженного желтого оттенка

исходного образца, что совместно с данными фотонной корреляционной спектроскопии свидетельствует об остаточном содержании наноструктурированного углерода в топливе.

Список использованной литературы

1. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Клейменов О.А. Полифункциональная присадка к углеводородному топливу. Патент на изобретение RUS № 2165958, 2000.
2. Алибаев Б.Т., Исследование действия добавок различной природы на изменение смазывающих свойств дизельного топлива / Б.Т. Алибаев, А.Ю. Корнев, С.В. Романцова, И.В. Бусин // В сборнике: Научно-техническое обеспечение АПК Сибири Материалы Международной научно-технической конференции. 2017. С. 262-266.
3. Романцова С.В., Исследование смазывающих и низкотемпературных свойств дизельных топлив с добавлением ПАВ на основе триацилглицеринов рыжикового масла / С.В. Романцова, Б.Т. Алибаев, А.Ю. Корнев, И.В. Бусин // Наука в центральной России. 2017. № 2 (26). С. 61-69.
4. Остриков, В.В. Повышение смазывающих свойств топлива / В.В. Остриков, А.Ю. Корнев, К.А. Манаенков, А.Ю. Бектилевов // Сельский механизатор. – 2012. – № 4. – С. 34-35.
5. Корнев А.Ю., Остриков В.В., Шихалев И.Н., Вигдорович В.И., Казаринов О.Г. Пластичная смазка для тяжелонагруженных узлов трения. Патент на изобретение RU № 2529857. 2014.
6. Остриков В.В., Корнев А.Ю., Шихалев И.Н., Тупотилов Н.Н., Алибаев Б.Т. Пластичная смазка и способ ее получения. Патент на изобретение RU № 2556215. 2015.

References

1. Nagornov S.A., Romantsova S.V., Kleimenov O.A. Polyfunctional additive to hydrocarbon fuels. The patent for the invention of RUS No. 2165958, 2000.
2. Alibaev, B.T., Investigation of the effect of additives of various nature on the change in lubricating properties of diesel fuel / B.T. Alibaev, A.Yu. Kornev, S.V. Romantsova, I.V. Busin // In the collection: Scientific and technical support of the agro-industrial complex of Siberia. Materials of the International Scientific and Technical Conference. 2017. p. 262-266.
3. Romantsova SV, Investigation of the lubricating and low-temperature properties of diesel fuels with the addition of surfactants based on triacylglycerols of camelina oil / S.V. Romantsova, B.T. Alibaev, A.Yu. Kornev, I.V. Busin // Science in Central Russia. 2017. No. 2 (26). S. 61-69.
4. Ostrikov, V.V. Improving the lubricating properties of fuel / V.V. Ostrikov, A.Yu. Kornev, K.A. Manaenkov, A.Yu. Bektilev // Rural mechanicizer. - 2012. - № 4. - p. 34-35.
5. Kornev A.Yu., Ostrikov VV, Shikhalev I.N., Vigdorovich V.I., Kazarinov OG Plastic grease for heavy friction units. Patent for invention RU No. 2529857. 2014.
6. Ostrikov V.V., Kornev A.Yu., Shikhalev I.N., Tupotilov N.N., Alibaev B.T. Grease and method for its preparation. Patent for invention RU No. 2556215. 2015.

УДК 678
ББК 35.71

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АНИЛИНА

EFFECT OF METHYLENE BLUE ON OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE

Татосян Г.К. [1], Коршак Ю.В. [1]
G.K. Tatosyan [1], Y.V. Korshak [1]

[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева* (Россия, г. Москва),
[1]*(D.I. MendeleevUniversity of Chemical Technology of Russia)*

Аннотация. Полианилин один из наиболее активно исследуемых полимеров в последнее время. На данный момент основная проблема заключается в установлении единого механизма окислительной полимеризации анилина.
Добавление в реакционную систему метиленового синего оказывает влияние на скорость окислительной полимеризации анилина.
Ключевые слова: анилин, полианилин, полимеризация, метиленовый синий.
Abstract. Polyaniline is one of the most actively studied polymers in recent times. At the moment, the main problem is to establish a single mechanism for the oxidative polymerization of aniline.
The addition of methylene blue to the reaction system affects the rate of oxidative polymerization of aniline
Keywords: aniline, polyaniline, polymerization, methylene blue.

Известно, что полианилин оказывает антикоррозионное действие в процессах окислительной коррозии черных металлов и сплавов. На основе полианилина и его производных были созданы эффективные антистатические покрытия, биосенсоры с высокой чувствительностью, сенсоры для распознавания различных агрессивных газовых сред.

Несмотря на то, что проводящие полимеры имеют значительных успех в применении, реальная возможность широкого использования и применения полианилина ограничивается его низкой растворимостью и отсутствием четких температурных переходов. Также недостаточно изучен механизм и кинетика процесса окислительной полимеризации. Это препятствует возможности и регулирования свойств полимеров в процессе их синтеза.

Целью данной работы являлось изучение воздействия метиленового синего (МС) на скорость окислительной полимеризации анилина.

Наиболее важной формой полианилина, которая обладает электропроводностью-является протонированное основание эмеральдина. Наибольшее распространение получил метод синтеза полианилина в результате полимеризации в солянокислом водном растворе под действием персульфата аммония. В результате этой реакции выход полианилина составляет максимальные значения (около 90-95%), а его электропроводность имеет довольно высокие значения (100-500 См/м) [1]. В ходе исследований было показано, что при окислительной полимеризации анилина образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ) между анилином и акцепторными участками полимерной цепи [2]. В качестве акцептора выступают хинодииминные звенья, возникающие вследствие изомеризации основных бензоидных фрагментов. Образование КПЗ приводит к резкому ускорению реакции полимеризации и проявлению автокаталитического характера процесса. В качестве добавки для ускорения реакции использовался метиленовый синий, который в своем строении содержит хинодииминные фрагменты. Были проведены исследования, в которых изучалось влияние добавления различного количества МС в реакционную среду на скорость полимерзации анилина. Поскольку реакция полимеризации анилина проходит с выделением протонов и увеличением кислотности раствора, то по изменению pH можно судить о скорости протекания реакции.

При добавлении незначительного количества МС в реакционную систему наблюдается кажущееся торможение реакции. Это связано с тем, что в процессе полимеризации анилина параллельно протекает реакция кватернизации, то есть образовавшиеся в результате реакции протоны присоединяются к атомам азота пиридинового и алкиламинового типа в молекулах МС, что приводит к снижению концентрации протонов и уменьшению скорости снижения pH реакционной среды.

Увеличение концентрации метиленового синего вызывает существенное ускорение процесса окислительной полимеризации. Это обусловлено тем, что хинодииминный фрагмент в молекулах МС вступает в реакцию с анилином с образованием КПЗ, что подтверждает высказанную ранее гипотезу о роли хинодииминных фрагментов полианилиновой цепи в возникновении эффекта автокаталитического ускорения в ходе окислительной полимеризации анилина.

Список использованной литературы

1. А.В. Куликов, М.Н. Шишлов. Изв. РАН. Сер. хим. 5, 890 (2010).
2. Межуев Я.О. Окислительная полимеризация ароматических аминов: дис … к.х.н. М., 2011. 67-68с.

References

1. Kulikov A.V., Shishlov M.N. Proceedings of RAS. Ser. chem. 5, 890 (2010).
2. Mezhuev Ya. O. Oxidative polymerization of aromatic amines: diss...Candidte of chemical sciences.M.,2011.

Секция «Теоретические и прикладные вопросы электрохимии»

УДК 541.138
ББК 24.57

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОСЛЕ ИПД В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM COMPOSITIONS AFTER SPD IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION

Габов А.Л., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Надольский Д.С.
A.L. Gabov, N.A. Medvedeva, N.E. Skryabina, D.S. Nadolskiy

Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет (Россия, г. Пермь),
Perm State University (Perm, Russia)

Аннотация. В работе обсуждаются каталитические свойства в реакции выделения водорода и водородсорбционные свойства магния и материалов на его основе (Mg-Ni, Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr) после воздействия на них различных типов интенсивной пластической деформации.
Ключевые слова: реакция выделения водорода, магний, интенсивная пластическая деформация.
Abstract. In this paper discusses the catalytic properties in hydrogen evolution reaction and hydrogen sorption properties of magnesium and materials based on it (Mg-Ni, Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr) after using various types of severe plastic deformation.
Keywords: hydrogen evolution reaction, magnesium, severe plastic deformation

Автономные энергоустановки на возобновляемых источниках энергии имеют большую актуальность для сельского хозяйства [1]. К ним можно отнести установки с применением солнечной и ветровой энергии. Применение солнечных и ветровых электростанций не оказывает практически никакого влияния на экологию окружающей среды, что очень важно в сельском хозяйстве. В особенности это целесообразно для малых локализованных ферм и сельских домов. Однако основной проблемой является тот факт, что для автономных солнечных и ветряных электростанций необходимо использовать системы аккумулирования энергии или резервные генераторы. Очевидно, наиболее перспективным способом резервирования энергии в небольших объемах являются электрохимические перезаряжаемые источники тока. Сейчас в основном такими системами являются химические аккумуляторы и дизельные генераторы с инверторами напряжения и блоками управления. В зависимости от вида аккумулятора разнится их стоимость и срок службы. Для запасания энергии в больших количествах, возможно, выгоднее использование установки по получению резервного источника энергии - водорода, который можно использовать практически во всех регионах земного шара. С помощью водорода как энергоносителя могут быть удовлетворены не только потребности в электрической и тепловой энергии, но он может служить также в качестве топлива в быту и для транспортных средств [2-4].

Известны исследования [5] сплавов системы Mg-Ni-Mm в целях разработки химического источника тока, предназначенного для портативных энергосистем на топливных элементах (ТЭ) с повышенной гравиметрической плотностью энергии, используемых в беспилотных летательных аппаратах и робототехнических устройствах. Энергосистемы на водородных ТЭ характеризуются повышенной удельной энергоемкостью, превосходящей в 3-5 раз вторичные источники энергии, такие как Li-ионные аккумуляторные батареи [6].

Использование водорода в качестве энергоносителя в промышленных масштабах сдерживается необходимостью его накопления в значительных объемах [7]. Наиболее перспективным и безопасным является хранение в связанном состоянии, например, в составе металлогидридов [8]. Отдельный интерес представляют гидриды магния. Магний выбран из-

за относительно высокой емкости по водороду – до 7,6 масс% для MgH_2 при одновременно низкой стоимостью магния [9].

Начиная с 1951 г., когда MgH_2 был получен прямым синтезом из компонентов, стали использовать различные химические, металлургические и механические методы для устранения кинетических затруднений процессов гидрирования-дегидрирования [10]. Для того, чтобы достичь высокого значения, необходима активация исходного материала (например, интенсивной пластической деформацией (ИПД) [11-12] или механоактивацией [13-14]), которая улучшает кинетику сорбции/десорбции водорода за счет измельчения и формирования неравновесной структуры металла. В первую очередь это проявляется в размера зерен металла, а так же части структуры поверхностного слоя, что влияет на способность металла или сплава к аккумулированию водорода. Кроме того, Авторы [15] связывают улучшенную кинетику процесса гидрирования подобных материалов после обработки с высокой концентрацией дефектов, выступающих в роли центра зародышеобразования гидрида и с развитой межзеренной границей, облегчающей диффузию водорода в твердой фазе.

Для модификации исходного материала используют также введение легирующих добавок, которые играют роль катализатора при введении водорода. Сплавление гидридообразующих металлов с компонентами, которые не реагируют с водородом в нормальных условиях, с целью уменьшения их термической стабильности и снижения температуры выделения водорода является классическим подходом в материаловедении гидридов [10]. Как было показано на примере системы Mg-Ni [13, 16-17], такие композиции обладают не только высокой водородной емкостью и доступностью материалов, но и высокой реакционной способностью по отношению к водороду.

Третий способ активации процессов гидрирования является увеличение удельной поверхности, например, путем анодной обработки за счет растворения определенных компонентов [18-19].

Для эффективного хранения водорода необходимо реализовать такие электродные системы, технология изготовления которых была бы относительно проста, позволяла получать устойчивые по параметрам (коэффициент развития поверхности) металлической структуры и обеспечивала бы максимальное накопление водорода и его полную экстракцию при работе в качестве накопителя [20].

В работе [21] было изучено влияние различных видов интенсивной пластической деформации (ковки, равноканального углового прессования и прокатки) на сорбцию и реакцию выделения водорода магнием. Условия проведения ИПД: 1)ковка в камере-наковальне при 80°С; 2)равноканальное угловое прессование при температурах 25°С, 170°С и 200°С; 3)прокатка с различным числом проходов (1, 10 и 100 раз) при 25°С.

Методами катодных поляризационных кривых и импедансной спектроскопии определен механизм реакции выделения водорода в щелочном растворе. Показано, что лимитирующей стадией реакции выделения водорода является стадия электрохимической десорбции в механизме разряд – электрохимическая десорбция. Подобрана эквивалентная электрическая схема импеданса. Наибольшее влияние на электрохимический процесс из трех изученных методов модификации материала оказал метод ковки – он привел к структуре металла наиболее склонной к высоким обратимым характеристикам сорбции/десорбции водорода Ковка индивидуального магния привела к небольшому снижению перенапряжения выделения водорода η, при этом скорость катодного процесса ($i_к$) увеличилась на порядок, что свидетельствует о позитивном влиянии ковки на способность к РВВ консолидированного порошкового магния. Это, в первую очередь, связано с формированием неравновесной структуры металла.

Для метода прокатки отмечена прямая корреляция увеличения количества прокаток с увеличением значения скорости катодного процесса и концентрации обратимого водорода.

Кроме того, в результате электролитического наводороживания был сформирован неравновесный орторомбический гидрид магния с температурой разложения 430°С.

Полученные данные позволяют считать деформированные образцы более эффективными катодными материалами и, соответственно, перспективными сорбентами водорода. Данное предположением связано с известным фактом, что процесс формирования гидридов наиболее вероятен по дефектам структуры металлов [22].

Среди интерметаллидов типа Mg_2T определенное положение занимает соединение Mg_2Ni и содержащие его бинарные и многокомпонентные сплавы, процессы гидрирования которых являются в настоящее время предметом интенсивных исследований [23]. Поэтому было интересно изучить влияние добавки Ni и формирования интерметаллида Mg_2Ni, сформированного при ковке, на электрохимическую активность к водороду.

Кинетика поглощения и выделения водорода Mg2Ni сравнима с лучшими металлогидридными системами [5, 24-25], а водородсорбционная емкость Mg_2NiH_4 достигает 3,7 мас.% , что существенно больше, чем у низкотемпературных гидридов LaNi5 и TiFe [10].

Предметами изучения являлась эвтектическая композиция Mg-Ni с содержанием никеля 22 мас.%, подвергнутая интенсивной пластической деформации (ИПД) методом ковки. Для подобной эвтектической композиции количество водорода, поглощенное сплавом за 1 цикл (36 часов) гидрирования составило 4,5 мас.% [5]. По данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа было доказано, что в результате ковки из индивидуальных компонентов формируется фаза Mg_2Ni. Наличие Ni в составе Mg-Ni композиции приводит к существенному снижению перенапряжения (на 0,4-0,6 В) и повышению скорости катодного процесса на 2-3 порядка по сравнению с деформированным магниевым образцом. Кроме того, вид катодной поляризационной кривой (КПК) с введением Ni в состав образца также изменяется – возникает перегиб на кривой, характерный для чистого никеля, что может служить основанием для предположения об идентичном механизме РВВ на Mg-Ni и Ni. Наличие перегиба на катодных кривых часто связывают со сменой лимитирующей стадии механизма РВВ. В нашем случае наклон второго тафелевского участка b_{k2} КПК меньше, чем наклон первого b_{k1}. Авторы [26] впервые обратили внимание на это явление и предположили, что данный факт вероятно связан с изменением механизма РВВ при высоких заполнениях поверхности атомарным водородом.

Известно [27], что зависимость θ от η может иметь максимум, природа которого заключается в том, что лимитирующая стадия электрохимической десорбции реализуется при малом перенапряжении и низком значении θ. В этом случае, заполнение $H_{адс}$ экспоненциально возрастает с перенапряжением и, при достижении высоких значений ($\theta \rightarrow 1$), лимитирующей стадией становится стадия разряда. Подобный характер изменения $\theta=f(\eta)$ возможен для материалов, на годографах электрохимического импеданса которых присутствует индукционная петля, свидетельствующая об уменьшение количества интермедиатов на поверхности при повышении перенапряжения. В нашем случае, РВВ на исследуемых материалах в щелочном электролите, интермедиатами являются атомы $H_{адс}$.

На годографах Ni и композиций Mg-Ni в низкочастотной области возникает индукционная петля (ниже оси абсцисс) начиная с потенциала вблизи точки перегиба на поляризационной кривой (около -1,06 В). На годографах магния таких петель не возникает, что позволяет сделать вывод, что индукционная петля у композиций Mg-Ni возникает при наличии никеля, вне зависимости от того, находится ли он в свободном состоянии или в виде интерметаллида.

Достоинством подобранной ЭЭС является то, что из сопоставления сопротивлений (R_1 и R_2), соответствующих реакциям механизма РВВ, можно установить лимитирующую реакцию и учесть при расчетах индукционную петлю на экспериментальных спектрах импеданса. Для потенциалов без индукционной петли ($<|-1,06|$ В) значения сопротивления реакции разряда R_1 меньше, чем реакции десорбции R_2. При потенциалах с индукционной петлей ($>|-1,06|$ В), с повышением катодного потенциала, R_1 становится больше R_2, что свидетельствует о смене лимитирующей стадии, т.е. электрохимическая десорбция уступает

место стадии разряда в качестве контролирующего механизма РВВ. Этот факт хорошо согласуется с выводами о возможной смене лимитирующей стадии РВВ, сделанными нами выше, при анализе результатов КПК.

Для изучения влияния анодного растворения отдельных составляющих магниевых сплавов было изучено катодное поведение сплавов Mg-Al-Zn (сплав AZ31) и Mg-Zn-Zr (сплав ZK60) в растворе гидроксида калия. Показано [28], что анодная обработка приводит к существенному увеличению скорости реакции выделения водорода. Для этих сплавов повышение активности в РВВ возможно выщелачиванием цинка и алюминия за счет чего формируются структуры с высокой удельной поверхностью, которую изучали с помощью бесконтактного профилометра «New View 7300» фирмы Zygo. Анодирование вели в 6 М растворе КОН при 70°С в течение 1 часа. После анодного травления поверхности происходит смещение стационарного потенциала в анодную область. Такое поведение модифицированных сплавов позволяет при меньших напряжениях достигать высоких значений скорости катодной реакции выделения водорода. Так, например, для достижения *i* = 1 А/м2 в случае модифицированных AZ31 и ZK60 сплавов необходимо снизить значение потенциала на 0,25 и 0,5 В, соответственно, по сравнению с немодифицированными образцами. Также отметить снижение перенапряжения РВВ в случае модифицированной поверхности. Такая тенденция в большей степени характерна для сплава AZ31.

В целом, тенденция к увеличению скорости катодного процесса на магниевых сплавах после анодного травления поверхности связана с модификацией приповерхностного слоя и изменением его состава. Увеличение скорости может быть обусловлено и развитием поверхности (увеличение эффективной площади поверхности). Это подтверждают результаты оптических и профилометрических исследований. После анодного растворения шероховатость AZ31 незначительно возросла (~1,3 раза), тогда как для ZK60 она увеличилась ~ в 8 раз.

Таким образом, в серии работ изучены влияния методов интенсивной пластической деформации, добавок катализатора с формированием интерметаллида Mg_2Ni и анодного вытравливания поверхности на катодное поведение магниевых композиций.

Список использованной литературы

1. Гайшук К.О. // Инновации в сельском хозяйстве 2013. Вып. 3. С.17-18.
2. Малышенко С.П. // РХЖ 1997. Т. XLI, С. 112-120
3. Tsygankova L.E., Zvereva A.A., Al'shika N., Alekhina O.V., Gavrilov Y.V. // Polymer Science. Series D, 2018, № 2. PP.191-196.
4. Шалимов Ю.Н., Парфенюк В.И., Корольков В.И., Шуклин И.К., Кудряш В.И., Руссу А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология, 2019, Т.62, №1, с. 46-53
5. Гвоздков И.А., Беляев В.А., Потапов С.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Тепанов А.А. // Материаловедение, 2018, №11, с.27-31
6. Ferreira H.L. // Energy, 2013, v53, p288-298
7. Надольский Д.С., Зиннатуллина Л.Р., Медведева Н.А. // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 106–125.
8. Skryabina N.E., Fruchart D., Miraglia S., de Rango P. and Shelyapina M.G. // Solid State Phenomena, 2011,. Vol 170. P. 302–306.
9. Sakintura B., Lamari-Darkim F., Hirscher M. // Int. J. Hydrogen Energy 2007. 32. P. 1121-1140
10. Клямкин С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яртысь В.А. // Материаловедение, 2005, №9, с. 53-56
11. Huot J., Skryabina N. E., Fruchart D. // Metals. 2012. №2. P. 329-343
12. Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Жирард Г., Мираглиа С., Пинюгжанин В.М., Лева Д. // Вестник Пермского университета. Серия Физика, 2010, №1, с. 91-96
13. Stepanov A., Ivanov E., Konstanchuk I., Boldyrev V. // J. Less-Common Met. 1987. Vol. 131. P. 89-97

14. Бузанов Г.А., Симоненко Н.П., Мальцева Н.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // Журнал неорганической химии, 2018, т.63, №12, с. 1517-1521
15. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. // J. of alloys and compounds, 1999, v288, p. 217-225
16. Cova F., Larochette P.A., Gennari F. // Int. journal of hydrogen energy, 2012, v.37, p. 15210-15219
17. Zhao B., Fang F., Sun D. et al // J. of Solid State Chemistry, 2012, v192, p. 210-214
18. Кичигин В.И., Рабинович А.И., Перельман О.М. // Вестник Перм. ун-та. Сер. Химия. 2011. Вып. 3. С. 26-38.
19. Huot J., Bouaricha S., Boily S., Dodelet J.-P., Guay D., Schulz R./ J. of alloys and compounds, 1998, v266, 307-310
20. Шалимов Ю.Н., Звягинцева А.В., Помигуев А.В., Руссу А.В. //Вестник воронежского государственного технического университета, 2018, т.14, №3, с.163-170
21. Габов А.Л., Хренова А.А., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Кузнецова Е.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. №12. С. 52-55
22. Zvyagintseva, A.V., Shalimov Yu.N. //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. - 2014. - Vol. 50. - No. 6. - PP. 466–477.
23. Si T.Z., Liu D.M., Zhang Q.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V.32. P.4912-4916
24. Cermak J., Kral L. // Int. J. of hydrogen energy, 2012, v.37, p. 14257-14264
25. Montone A., Grbovic Novakovic J. et al. //Int J Hydrogen energy, 2007, v32, p. 2926-2934
26. Тамм Ю., Паст В. // Ученые записки Тартуского гос.университета. 1969. 235. с.20-26
27. Новосельский И.М., Гудина Н.Н. // Электрохимия. 1969. Т.5, № 6. С.670 – 676.
28. Тетерина А.А., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Габов А.Л. // Вестник ТГУ 2013. Вып.5. С.2244-2247.

546.11
ББК 24.121

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЯ С ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ
HYDROGEN PRODUCTION IN THE INTERACTION OF ALUMINUM WITH ALKALINE AQUEOUS SOLUTIONS

Баешова А.К[1], Молайган С.,[1]Баешов А.Б[2].
A.K. Bayeshova [1]., S. Molaigan [1], A. Bayeshov [2]

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Казахстан, г. Алматы),
[2]АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского (Казахстан, г. Алматы)
[1]Kazakh National University named after al-Farabi (Almaty, Kazakhstan),
[2]Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolskiy (Almaty, Kazakhstan)

Аннотация. Изучен процесс выделения водорода при взаимодействии алюминия с водно-щелочными растворами. Установлено, что объем, соответственно, скорость выделяющегося водорода возрастает практически пропорционально концентрации гидроксида натрия и площади поверхности алюминиевой пластины (электрода).
Изучен характер влияния катионов щелочных и щелочноземельных металлов на объем выделяющегося водорода. Установлено, что с увеличением концентрации хлоридов натрия, калия, бария объем выделяющегося водорода заметно увеличивается. Присутствие хлоридов магния и кальция практически не влияет на процесс.
Показано, что при присоединении к алюминию металлов (в виде пластин) с низкими перенапряжениями восстановления водорода (например, никель, железо, палладий) существенно увеличивается объем выделяющегося водорода, соответственно, повышается скорость его выделения. Установлено, что скорость выделения водорода. существенно повышается в ряду «никель-железо-палладий» в соответствии с уменьшением значения перенапряжения выделения водорода данных металлов.
Ключевые слова: водород, перенапряжение, алюминий, металлы, катионы
Abstract. The process of hydrogen production in the interaction of aluminum with alkaline aqueous solutions was studied. It is established that the volume, respectively, the rate of released hydrogen increases almost in proportion to the concentration of sodium hydroxide and the surface area of the aluminum plate (electrode).
The character of the influence of alkali and alkaline-earth metal cations on the volume of released hydrogen was studied. It has been established that with an increase in the concentration of sodium, potassium, barium chlorides, the volume of released hydrogen increases markedly. The presence of magnesium and calcium chlorides has virtually no effect on the process.
It was shown that when metals are added to aluminum (in the form of plates) with low overvoltages of hydrogen reduction (for example, nickel, iron, palladium), the amount of released hydrogen increases significantly, respectively, its release rate increases. It has been established that the rate of hydrogen production increases significantly in the series “Nickel-iron-palladium” in accordance with a decrease in the overvoltage of hydrogen production of these metals
Keywords: hydrogen, overvoltage, aluminum, metals, cations

Процессы выделения водорода из водных растворов представляют интерес не только с точки зрения получения водородного топлива. Многие исследования должны быть направлены и на изучение закономерностей взаимодействия металлов и их сплавов с водными растворами. Также исследователей интересуют вопросы, касающиеся проблем водородной безопасности на атомных электростанциях.

Известно, что при использовании водорода в качестве топлива возникает множество проблем, касающихся хранения, транспортировки водорода. В этой связи часто прибегают к применению автономных портативных генераторов водорода. Принцип действия

портативных генераторов основан на химической реакции определенного вещества с другим реагентом в водной среде. Такие генераторы относятся к генераторам водорода гидролизного типа. К известным таким материалам, вступающим в химическую реакцию в генераторах гидролизного типа относятся бинарные и комплексные гидриды металлов с высоким содержанием водорода. Например, гидрид магния содержит 7,6% масс. водорода, боргидрид натрия - 10,5% [1]. Однако все водород-генерирующие материалы имеют как преимущества, так и недостатки. В работе авторов [2] приводится их сравнительная характеристика, а именно, проанализированы реакции взаимодействия с водой ряда материалов с высоким содержанием водорода ($NaBH_4$, MgH_2) и некоторых веществ, выделяющих водород из воды (Mg, активированный алюминий). Показано, что применение борогидрида натрия требует необходимость разработки гетерогенного катализатора. Состав и свойства такого катализатора должны соответствовать многим требованиям. У них должна быть высокая активность, развитая поверхность и малые размеры частиц, к тому же, они должны легко отделяться от вязкого раствора щелочи. Эти требования чаще всего являются противоречивыми. В этой связи борогидрид натрия может служить водород-генерирующим материалом только в определенных условиях.

При использовании гидрида магния в качестве магнийсодержащего материала для получения водорода основной проблемой является низкая растворимость гидроксида магния, приводящая к диффузионным ограничениям. Кроме того, к недостаткам относятся: 1) необходимость предварительного синтеза гидрида магния, процесса, требующего использование чистого водорода; 2) необходимость применения кислоты. Такие факторы достаточно ощутимо снижают возможности создания генератора водорода. Получение водорода с использованием металлического магния также сопряжено с трудностями: сохраняется проблема плохой растворимости магния; уменьшение объема выделяющегося водорода. Гидролиз магния протекает крайне медленно. Даже добавка хлорида натрия не оказывает существенного влияния. Применение серной кислоты не представляется удобным, так как магний в концентрированной серной кислоте растворяется плохо. Более целесообразным считается применение лимонной кислоты.

Применение алюминия для генерирования водорода – один из вопросов, требующих пристального внимания. В этой связи привлекает интерес работа [3], которая посвящена дальнейшей модификации химического состава сплава алюминия, состоящего на 95 % из алюминия и на 5% галлия, индия и олова. Авторами установлено, что незначительные отклонения от соотношения элементов 3:1:1 элементов галлия, индия, олова не играют решающей роли в химической активности сплава. Важную роль играет сама технология получения сплава. Двойной отжиг приводит к формированию мелкопористой структуры с существенно развитой площадью поверхности и это обеспечивает высокий выход получения водорода.

Немаловажное значение имеет состав водных растворов, применяющихся для реакции взаимодействия металлов или других материалов с водой. В работе [4] проведено исследование процесса получения водорода химическим разложением минерализованной воды. Такое исследование представляет интерес с той точки зрения, что водные растворы, моделирующие океанические и сточные воды, должны содержать различные катионы и анионы. В тех случаях, когда для получения водорода не бывает возможности постоянно получать дистиллированную воду, необходимо рассматривать применение любой другой воды (речной, морской, океанической, сточных вод промышленных производств). И в этой связи представляет интерес изучение влияния различных катионов и анионов на скорость выделения водорода из воды.

Авторами [4] установлено, что минерализованные воды, содержащие порошок алюминия, жидкое натриевое стекло и кристаллогидраты метасиликата натрия, разлагаются с выделением водорода. Зависимость скорости образования и предельного выхода водорода очень сложная. Показано, что принципиально важным для практического применения является экспериментальное доказательство возможности получения водорода химическим

разложением водных сред различной степени минерализации, прежде всего природных и сточных вод с различным солесодержанием. Это особенно важно для создания автономных мобильных генераторов водорода, которые предназначены для децентрализованного снабжения топливом удаленных и труднодоступных населенных пунктов, индивидуальных потребителей, а также для обеспечения энергоснабжением телекоммуникационных систем, станции мониторинга, и газо- и нефтепроводов, железных дорог, горных баз и т.д.

Целью нашей работы является изучение зависимости объема выделения водорода в присутствии металлического алюминия из водных растворов, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также влияния металлов (деполяризаторов) на данный процесс.

Предварительно были проведены опыты, посвященные исследованию влияния площади поверхности алюминиевой пластинки на объем выделяемого водорода в растворах гидроксида натрия различной концентрации. Установлено, что объем выделяемого водорода возрастает практически пропорционально концентрации гидроксида натрия и площади поверхности электрода, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние площади поверхности алюминиевого электрода и концентрации раствора гидроксида натрия на объем выделяющегося водорода (τ=0,0083час.)

Конц. NaOH, г/л	S=0,0001 м^2	S=0,0004 м^2	S=0,0009 м^2	S=0,0016 м^2
	V, мл	V, мл	V, мл	V, мл
5	0,1	1,1	1,6	4,2
10	0,3	1,2	3,1	4,9
15	0,5	1,3	5,0	10,5
20	0,6	1,9	5,5	14,0
25	0,8	2,1	7,5	18,0
30	1,0	3,2	8,8	22,0
35	1,1	4,9	11,8	25,0
40	2,5	6,2	15,9	30,1

Характер влияния катионов металлов установлен в результате проведения экспериментов с использованием водных растворов, содержащих гидроксид натрия и хлориды натрия, калия, магния, бария, кальция. Для вытеснения водорода использована алюминиевая пластина с площадью поверхности 0,0016 м^2. Продолжительность опыта составила 0,083 час.

Эксперименты проводили в емкости, на дне которой расположена алюминиевая пластина. Сверху установили воронку в перевернутом состоянии и присоединили ее к бюретке, заполненной исследуемым раствором, как в работе [4]. В емкость наливали растворы гидроксида натрия, содержащие хлориды различных металлов с определенной концентрацией. Выделяющийся газообразный водород собирали в бюретке над раствором и измеряли его объем. Для изучения влияния катионов на процесс выделения водорода были использованы хлориды щелочных и щелочноземельных металлов марки «х.ч.». Были приготовлены растворы хлоридов натрия, калия, магния, бария, кальция с концентрацией 10 г/л. Перед проведением опыта в исследуемые растворы добавляли определенный объем водного раствора соли таким образом, чтобы концентрация ее изменялась в пределах 0,1-0,8 г/л. Концентрация гидроксида натрия составила 1 г/л. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние катионов металлов на объем выделяющегося водорода при взаимодействии алюминия с водными растворами гидроксида натрия при τ =0.0083 час., S=0,0016 м^2, NaOH = 1 г/л

Конц. $MeCl_x$ г/л	Объем выделяющегося водорода, мл				
	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$BaCl_2$	$CaCl_2$
0,1	0,2	0,1	-	0,2	0,5
0,2	1,8	0,3	-	2,6	0,3
0,3	2,5	1,4	-	3,2	0,4
0,4	2,7	1,7	-	3,8	0,4
0,5	2,9	2,1	-	4,3	0,5
0,6	-	2,4	0,1	4,6	0,5
0,7	3,3	2,8	0,1	-	-
0,8	3,5	3,4	0,1	-	-

Установлено, что с увеличением концентрации хлоридов натрия, калия, бария объем выделяющегося водорода заметно увеличивается. Присутствие хлоридов магния и кальция практически не влияет на процесс.

Таблица 3 – Влияние металлов –деполяризаторов на объем выделяющегося водорода при взаимодействии алюминия с водно-щелочными растворами при S=0,0016м^2, τ =0,0083 час.

Конц. NaOH, г/л	Объем выделяющегося водорода, мл			
	Без деполяризатора	Никель	Железо	Палладий
5	0,1	2,5	5,3	7
10	0,3	5,1	7,5	10,1
15	0,5	7,8	9,8	13,5
20	0,6	11,0	12,7	16,5
25	0,8	14,5	16,1	19,5
30	1,0	18,0	19,8	22,0
35	1,1	21,5	22,9	24,5
40	2,5	25	27,5	29,9

Как известно, в водных растворах на поверхности алюминия ионы водорода восстанавливаются с высоким перенапряжением [5]. В этой связи результаты дальнейших исследований показали, что при присоединении к алюминию металлов (в виде пластин) с низкими перенапряжениями восстановления водорода, существенно повышается скорость выделения водорода. Это связано с деполяризующим действием исследованных металлов (таблица 3). В ряду никель-железо-палладий существенно повышается скорость выделения водорода. Например, в растворе, содержащем 10 г/л NaOH при использовании палладия в качестве деполяризатора, скорость выделения водорода повышается практически в два раза по сравнению с тем случаем, когда в качестве деполяризатора использована никелевая пластина. Как свидетельствуют литературные источники [6], в этом же ряду снижается перенапряжение выделения водорода на данных металлах. Значения перенапряжения восстановления водорода в ряду Ni-Fe-Pd, соответственно, составляет 0,21; 0,08; 0,0 В.

Полученные нами результаты позволяют полагать, что при получении водорода взаимодействием алюминия с водно-щелочными растворами возникает необходимость присоединять к алюминиевой пластине металлы-деполяризаторы. При этом в системе Al-Me на поверхности алюминия протекает реакция его окисления (1), а на металлах (деполяризаторах) восстанавливаются ионы водорода (реакция 2):

$$2Al - 6e + \rightarrow 2Al^{3+} \quad (1)$$

$$6H_2O + 6e \rightarrow H_2 \uparrow + 6OH^- \quad (2)$$

$$2Al^{3+} + 6OH^- \rightarrow 2Al(OH)_3 \quad (3)$$

В приэлектродном пространстве происходит взаимодействие ионов алюминия с гидроксил-ионами с образованием гидроксида (реакция 3).

Таким образом, исследовано влияние катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также влияние металлов-деполяризаторов на скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия с водно-щелочными растворами. Впервые показано, что при наличии деполяризаторов с низким значением перенапряжения выделения водорода существенно повышается скорость выделения водорода.

Список использованной литературы

1. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М.: Наука. 1985. 185 с.
2. Назаров Р.С., Кущ С.Д., Кравченко О.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2010. № 6 (86). С.26-32.
3. Мунтян С.П., Володина Г.Ф., Грабко Д.З., Житарь В.Ф. Алюминиевый сплав для генерирования водорода из воды // Электронная обработка материалов, 2009. № 4. С.108-112.
4. Azhar Bayeshova, Abduali Bayeshov, Serjan Molaigan. Obtaining Hidrogen by Aluminum interaction with Water // Jornal of chemical Technology and Metallurgy, 2019, V.54. Is. 3. Pp. 639-642.
5. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
6. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М.: Химия. 1970. 254 с.
7. Якименко Л.М. Получение водорода, кислорода хлора и щелочей. М.: Химия. 1981. 280 с.

References

1. Maltseva N.N., & Khain V.S. *Sodium borohydride*. M. Science.1985. 185 p.
2. Nazarov R.S., Kushch S.D., Kravchenko O.V., Fokina E.E., & Tarasov B.P. *Hydrogen-generating materials for hydrogen sources of hydrolysis type* // International Scientific Journal "Alternative energy and ecology", 2010. V. 6 (86). Pp. 26-32.
3. Muntyan S.P., Volodina, G.F., Grabko D.Z., & Zhitari V.F. *Aluminum alloy to generate hydrogen from water* // Electronic processing of materials, 2009. V.4. Pp. 108-112.
4. Azhar Bayeshova, Abduali Bayeshov, & Serjan Molaigan. *Obtaining of Hydrogen by Aluminum interaction with Water* // Jornal of chemical Technology and Metallurgy, 2019. V.54. Is.3. Pp. 639-642.
5. Tomashov N.D, & Chernova G.P. *Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys.* M.; Metallurgy. 1986. 359 p.
6. Yakimenko L.M., Modilevskaya I.D., & Tkachek Z.A. *Electrolysis of water*. M.; Chemistry. 1970. 254 p.
7. Yakimenko L. M. Production of hydrogen, oxygen, chlorine and alkalis. M.; Chemistry. 1981. 280 p.

УДК 621.357.7
ББК 24.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ В ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ
STUDY OF THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE DISTRIBUTION COPPER COATING IN THE HOLES OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Зорин Р.А.
V.Kh. Aleshina, N.S. Grigoryan, A.N. Serov, A.A. Abrashov, T.A. Vagramyan, R.A. Zorin

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

Аннотация: исследовано влияние добавок на распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат.
Ключевые слова: электролит меднения, печатные платы, сквозные отверстия печатных плат, блескообразующие добавки.
Abstract: the effect of additives on the distribution of copper coating in the holes of printed circuit boards was investigated.
Keywords: electrolyte copper plating, printed circuit boards, through holes of printed circuit boards, gloss-forming additives.

В настоящей работе в рамках разработки отечественной технологии меднения печатных плат (ПП), отвечающей современным требованиям, исследовано влияние ряда блескообразующих добавок на распределение медного покрытия в отверстиях ПП.

Основными требованиями к гальваническому медному покрытию внутри отверстий и на поверхности ПП являются: сплошность и равномерность покрытия, в т.ч. отсутствие эффекта «собачья кость» – избыточного нарастания металла на входе отверстия. Кроме того, толщина меди в отверстиях должна быть не менее 75-80 % толщины меди на поверхности ПП, а само медное покрытие должно быть блестящим. [1]

В качестве образцов использовали тест-купоны (рис. 1 а) из фольгированного диэлектрика FR-4 толщиной 1,5 мм с полным набором отверстий разного диаметра (от 0,8 до 0,2 мм). Перед электрохимической металлизацией тест-купон проходил через стадию химического меднения (1-3 мкм). Параметры электрохимической металлизации тест-купонов: плотность тока i = 2 А/дм^2, время процесса τ = 57 мин, температура электролита 20-25 ^{o}C, механическое перемешивание на магнитной мешалке (750 об/мин).

а б

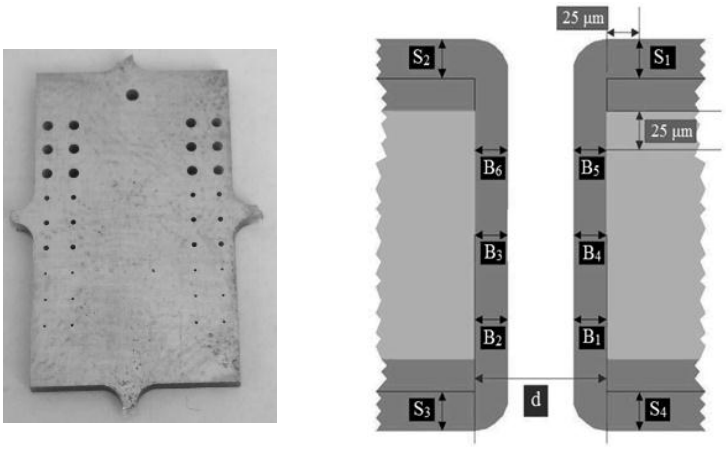


Рисунок 1 – а – фотография тест-купона фольгированного диэлектрика FR-4;
б – схема поперечного шлифа отверстия тест-купона: d – диаметр отверстия

Для оценки равномерности покрытия в отверстиях и на поверхности ПП использовался современный метод расчета РС с помощью поперечных шлифов (рис. 1 б) с применением 2-х уравнений, используемых зарубежными разработчиками технологий меднения ПП: минимальный метод (1) и максимальный метод (2). В минимальном методе учитывается толщина покрытия в 2-х точках: в середине отверстия (точки B_3, B_4) и на поверхности ПП (S_1-S_4), что позволяет оценить, отвечает ли толщина покрытия внутри отверстия требованию – не менее 0,75-0,8 от толщины покрытия на поверхности ПП. Максимальный метод учитывает толщину медного покрытия в 3-х точках: помимо середины и поверхности ПП учитывается толщина покрытия на входе в отверстие (B_1, B_2, B_5, B_6), что позволяет оценить равномерность покрытия внутри самого отверстия. [2] Все полученные шлифы были обсчитаны по 2-м уравнениям. Фотографии отверстий (0,2 мм) получены на конфокальном лазерном микроскопе при увеличении х1069.

$$PC\ (\min\ method) = \frac{(B_3 + B_4)/2}{(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/4} \cdot 100\% \qquad (1)$$

$$PC\ (\max\ method) = \frac{(B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6)/6}{(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/4} \cdot 100\% \qquad (2)$$

С учетом литературных данных [3] в качестве базового был выбран электролит, содержащий, г/л: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 60, H_2SO_4 (96 %) 220, NaCl 0,12, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5. Поперечный шлиф отверстия ПП с покрытием, полученным из базового электролита, представлен на рис. 2 а. Видно, что толщина покрытия в центре отверстия меньше, чем у краев, и имеет место эффект «собачьей кости».

Добавление к базовому электролиту зарубежных ингибирующей и выравнивающей добавок позволяет получать более равномерное по толщине покрытие, но не отвечающее требованию – не менее 0,75-0,8 от толщины покрытия на поверхности ПП (рис. 2 б). При добавлении в раствор помимо выравнивающей и ингибирующей добавок еще и блескообразующей зарубежной добавки распределение покрытия в отверстии удовлетворяет предъявляемым требованиям (рис. 2 в).

а	б	в
РС (min) = 53 %	РС (min) = 50 %	РС (min) = 84 %
$\delta_{вн}$ = 8 мкм	$\delta_{вн}$ = 15 мкм	$\delta_{вн}$ = 21 мкм
$\delta_{сн}$ = 15 мкм	$\delta_{сн}$ = 30 мкм	$\delta_{сн}$ = 25 мкм

Рисунок 2 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП Ø 0,2 мм (х1069) с медным покрытием:
а – базовый электролит; б – а + ингибитор, выравниватель; в – б + блескообразователь; $\delta_{вн}$ – толщина покрытия внутри отверстия; $\delta_{сн}$ – толщина покрытия на поверхности ПП

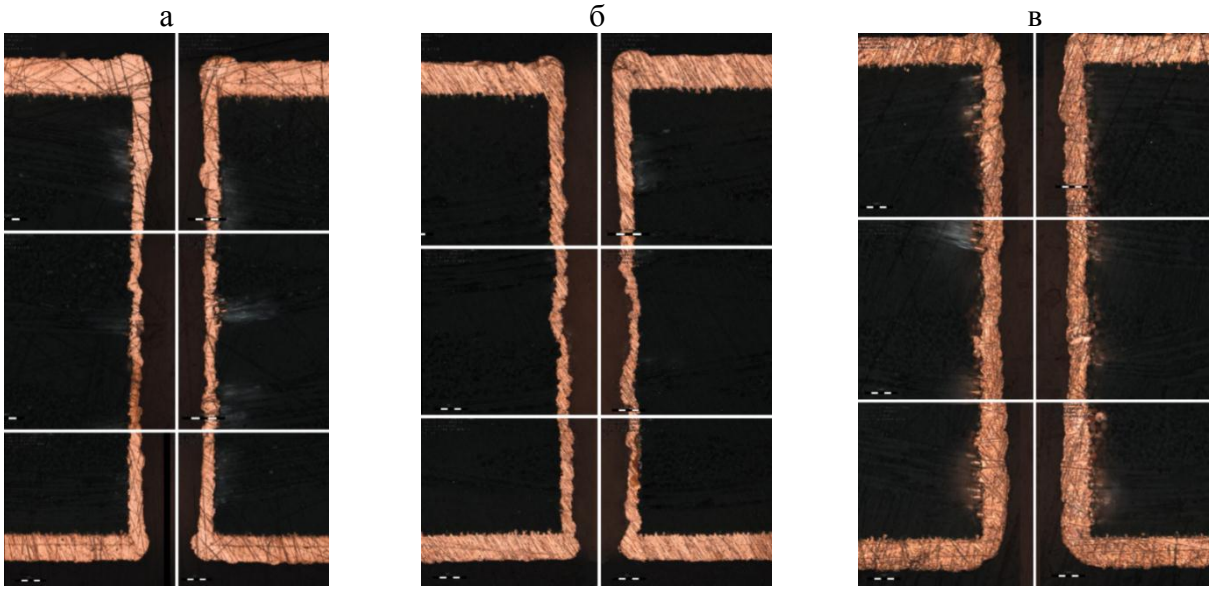
Из литературы известно, что на распределение медного покрытия могут благоприятно влиять соединения из класса тиолов, органических сульфидов и дисульфидов. [4]

Нами экспериментально были установлены вещества из указанных классов соединений, наиболее благоприятно влияющие на равномерность распределения медного покрытия в отверстиях ПП, и исследовано их влияние в интервале концентраций 0,001-0,1 г/л на распределение медного покрытия. В табл. 1 приведены данные по РС при использовании в качестве добавки натриевой соли 3-меркаптопропан-1-сульфоновой кислоты (MPS), рассчитанные по уравнениям (1) и (2). Видно, что во всем диапазоне концентрации добавки наблюдается неравномерное распределение меди по поверхности отверстий тест-купона и проявляется эффект «собачьей кости» (рис. 3 а). Толщина «лишней» меди (Δ) на входе отверстия колеблется в интервале 6-27 мкм. РС электролитов существенно ниже РС зарубежного аналога (43-63 % против 84-107 %).

Таблица 1 – Зависимость РС электролита от концентрации MPS

Конц., г/л / Метод	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	Зарубеж. аналог
РС (min method), %	50	41	41	38	36	43	84
РС (max method), %	71	63	72	59	58	63	107
Δ, мкм	0	6	27	10	20	17	0
Медное покрытие	матовое		полубл.	блестящее			

Распределение меди в отверстиях тест-купона несущественно улучшается при использовании в качестве добавки м-НБС – натриевой соли метанитробензолсульфокислоты (табл. 2). Эффект «собачьей кости» в этом случае менее выражен (рис. 3 б), Δ на входе отверстия не превышает 10 мкм. Следует отметить, что в присутствии данной добавки не удается получать блестящих покрытий во всем исследованном диапазоне её концентраций.



а: Δ = 6 мкм; РС (min) = 41 %; $\delta_{вн}$ = 12 мкм; $\delta_{сн}$ = 29 мкм

б: Δ = 8 мкм; РС (min) = 64 %; $\delta_{вн}$ = 14 мкм; $\delta_{сн}$ = 22 мкм

в: Δ = 0 мкм; РС (min) = 113 %; $\delta_{вн}$ = 26 мкм; $\delta_{сн}$ = 23мкм

Рисунок 3 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП Ø 0,2 мм (х1069) с медным покрытием:
а – с добавкой MPS; б – с добавкой м-НБС; в – с добавкой Б-3,
при концентрации их в электролите 0,001 г/л

Таблица 2 – Зависимость РС электролита от концентрации м-НБС

Конц., г/л / Метод	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	Зарубеж. аналог
РС (min method), %	50	64	60	53	39	47	84
РС (max method), %	71	72	80	72	69	66	107
Δ, мкм	0	8	2	7	8	10	0
Медное покрытие	матовое						блестящее

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве добавки соединения из класса тиолов, зашифрованного нами как Б-3 (рис. 3 в). Приведенные в табл. 3 результаты свидетельствуют, что во всем исследованном интервале концентрации добавки значения РС остаются в пределах 80-100 %, а эффект «собачьей кости» не проявляется, что сопоставимо со значениями РС зарубежного аналога. Блестящие покрытия формируются в диапазоне концентраций добавки от 0,05 до 0,1 г/л.

Таблица 3 – Зависимость РС электролита от концентрации добавки Б-3

Конц., г/л / Метод	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	Зарубеж. аналог
РС (min method), %	50	113	81	52	96	85	84
РС (max method), %	71	128	95	55	101	93	107
Δ, мкм	0	0	0	0	0	0	0
Медное покрытие	матовое			блестящее			

С учетом полученных результатов добавка Б-3 выбрана для дальнейшей разработки технологии меднения отверстий печатных плат, отвечающей современным требованиям.

Список использованной литературы

1. Технология изготовления печатных плат: [учеб. пособие] / Л.А. Брусницына, Е.И. Степановских; [науч. ред. В.Ф. Марков]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
2. Tzu-Chi Chen, Yao-Lin Tsai, Chia-Fu Hsu, Wei-Ping Dow, Yasuo Hashimoto. Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes // Electrochimica Acta. 2016. № 212. P. 572-582.
3. Method of electroplating uniform copper layer on the edge and walls of though holes of a substrate: pat. EP 2 465 976 A1. European Patent Office; заявл. 13.12.2011; опубл. 20.06.2012. 18 p.
4. Brightening and leveling additive concentrations, especially in copper electroplating baths, are separately analyzed by titration and derivation from a previously determined calibration matrix: pat. DE 19 911 447 A1. Germany; заявл. 08.03.1999; опубл. 07.12.2000. 15 p.

References

1. Manufacturing technology of printed circuit boards: [proc. allowance] / L.A. Brusnitsyna, E.I. Stepanovsky; [scientific ed. V.F. Markov]. Ekaterinburg: Publishing house Ural. University, 2015. 200 p.
2. Tzu-Chi Chen, Yao-Lin Tsai, Chia-Fu Hsu, Wei-Ping Dow, Yasuo Hashimoto. Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes // Electrochimica Acta. 2016. № 212. P. 572-582.
3. Method of electroplating uniform copper layer on the edge and walls of though holes of a substrate: pat. EP 2 465 976 A1. European Patent Office; stat. 13.12.2011; publ. 20.06.2012. 18 p.
4. Brightening and leveling additive concentrations, especially in copper electroplating baths, are separately analyzed by titration and derivation from a previously determined calibration matrix: pat. DE 19 911 447 A1. Germany; stat. 08.03.1999; publ. 07.12.2000. 15 p.

УДК 541.148
ББК 24.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК НА D-МЕТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
THE INVESTIGATION OF SEMICONDUCTOR FILMS AT THE D-METALS BY PHOTOELECTRIC POLARIZATION AND QUANTUM-CHEMICAL MODELING

Попова А.А.
A.A. Popova

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

Аннотация: Исследованы полупроводниковые пленки на поверхности анодно-поляризованных титана, циркония, ванадия, ниобия в перхлоратных спиртовых средах. Показано, что структура и механизм роста поверхностного слоя определяются донорно-акцепторным взаимодействием металла и диполей растворителя, приводящим к образованию адсорбционно-электрохимического комплекса на поверхности. По отношению к поверхностному комплексу $[MeOHR]^0$ анион ClO_4^- является внешнесферным.
Ключевые слова: полупроводниковые пленки, d-металлы, фотоэлектрическая поляризация, квантово-химическое моделирование
Abstract: The investigation of photoelectric polarization data in situ for transition metals in neutral alcohol media is carried out. It allowed to find that structure and mechanism of the surface layer growth is determined by donor-acceptor interaction between d-metals surface states and dipoles of solvent. They are associated to neutral adsorption-electrochemical complex $[MeOHR]^0$ on the surface of anode. The stoichiometry of films is defined by defects concentration in the crystal lattice formed phase. The states of the crystal field are contributing to the bonding. The results of quantum-chemical modeling of surface complex and anion in individual and coordinated state showed that anion ClO_4^- was a component of outer-sphere for surface complex.
Keywords: semiconductor films, d-metals, photoelectric polarization, quantum-chemical modeling

Создание новых электронных устройств и их применение в электротехнике, радиотехнике, автоматизированных информационных и коммуникационных системах, лазерных технологиях определяет интерес к полупроводниковым и оптическим пленкам на d-металлах. Электролитические пленки по сравнению со сформированными в газовой фазе отличаются равномерностью, повышенной адгезией и адсорбционной способностью, оптическими, электрохимическими и механическими свойствами. Применение водных растворов ограничивают высокие скорости роста пленки. Выбор в качестве рабочей среды неводного растворителя позволяет проводить анодное оксидирование с более низкими скоростями и добиваться получения пленок с заданными ценными свойствами [1,2]. В настоящей работе исследовали роль природы протонодонорного спиртового растворителя и аниона электролита в механизме образования тонкого адсорбционно-электрохимического слоя на поверхности анодно-поляризованных титана, циркония, ванадия, ниобия.

Исследования методами фотоэлектрической поляризации in situ показали, что разность фотоотклика $\Delta V_{ФЭП}$ в органическом и индифферентном водном электролитах присутствует на всех исследованных металлах. Она соответствует изменению поверхностной структуры поляризуемого электрода при адсорбции растворителя в результате донорно-акцепторного взаимодействия поверхностных состояний d-металлов и диполей растворителя. Максимальные значения $\Delta V_{ФЭП}$, отклонения от стехиометрии и концентрации дефектов

кристаллической решетки наблюдаются в области критического потенциала перехода металла в пассивное состояние [3-6].

С усилением адсорбционной способности растворителя взаимодействие акцепторных уровней металлов с донорными центрами молекул спирта усиливается, определяя переход поверхности в пассивное состояние. Пассивация электрода связана с формированием на поверхности комплексов $[MeOHR]^0$ [7]. Прикладываемая при поляризации разность потенциалов локализуется в слое поверхностного заряда, образованного локальными поверхностными уровнями. В случае исследованных электродов зависимость фототока от потенциала характеризуется постоянством концентрации донорных дефектов по толщине формирующегося слоя.

В образовании хемосорбционной связи при формировании адсорбционного комплекса между d-металлом и безводным растворителем значительная роль принадлежит 2p- и nd-орбиталям. Наибольший вклад в образование связи вносят состояния кристаллического поля. При взаимодействии заполненных поверхностных состояний металлов с незанятыми разрыхляющими орбиталями комплексов наиболее вероятно перераспределение электронной плотности и перенос заряда с подложки на разрыхляющую орбиталь с образованием хемосорбционной связи при условии, что уровень Ферми лежит ниже разрыхляющего хемосорбционного состояния.

Квантово-химическое моделирование колебательного спектра комбинационного рассеяния координированных перхлорат-ионов в индивидуальном и сольватированном состоянии показало, что фрагмент ClO_4 в ионной паре $[Li^+ClO_4^-]$ в среде протонодонорных спиртовых растворителей представляет собой анион ClO_4^-, электронно поляризуемый и несколько деформированный в поле катиона Li^+ [8]. Но по отношению к поверхностному комплексу $[MeOHR]^0$ анион является внешнесферным. Он не нарушает хемосорбционное равновесие формирующихся поверхностных структур и не замещает лиганды растворителя в $[MeOHR]^0$.

Список использованной литературы

1. Попова А.А. Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. -Ростов-на-Дону, СКНЦ ВШ, 2006.-184 с.
2. Попова А.А. Кинетика и механизм анодного поведения титана и циркония в перхлоратных неводных средах// Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 30-36.
3. Lilin S.A., Grigr'ev V.P., Nechaeva O.N., Popova A.A., Oshe E.K. Formation of anodic oxide films at the vanadium metals: a photoelectric polarization and impedance study// Russian Journal of Electrochemistry/ 1996. V. 32. № 12. P. 1349-1353.
4. Попова А.А., Попова Ал.А. О влиянии спиртового растворителя на строение границы раздела металл, оксид/раствор при анодной поляризации титана// Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2003. № 2. С. 60-63.
5. Попова А.А., Попова Ал.А. К проблеме механизма роста оксидных пленок на переходных металлах в спиртовых средах при анодной поляризации // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2001. № 1. С. 66 -68.
6. Попова А.А. Исследование анодного поведения переходных металлов в спиртовых средах нестационарными электрохимическими методами с применением атомно-адсорбционной спектроскопии// Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 240-245.
7. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Анализ адсорбционных параметров и кривых дифференциальной емкости некоторых переходных металлов в растворах насыщенных спиртов// Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.
8. 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.

УДК 541.136; 620.197. 3

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ТОКООТВОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

EFFECT OF CORROSION INSPIRATION OF THE CURRENT OF THE CORRECTION ON THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ELECTRODES OF SUPERCONDENSATORS

Бережная А.Г., Чернявина В.В., Буркальцева Е.В.
A.G. Berezhnaya, V.V. Chernyavina, E.V. Burkalsteva

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

Аннотация. Методцикловольамперометрии (ЦВА), заряд/разрядных кривых и импедансометрия использовались для изучения влияния бензимидазола (БИ) и уротропина (УР) на удельную емкость углеродной ткани Бусофит Т-040 в нейтральных сульфатных и иодидных средах. Показано, что исследованные вещества практически не меняют емкостных характеристик в сульфатных средах. Емкостные характеристики выше в иодидных средах, причем введение органических добавок увеличивает удельную емкость.

Ключевые слова: ингибитор, суперконденсатор, углеродная ткань

Abstract. The cyclovolamperometry (CVA) method, charge / discharge curves, and impedancemetry were used to study the effect of benzimidazole (BI), and hexamine (UR) on the specific capacitance of carbon-tether Busofit T-040 in neutral sulfate and iodide media. It is shown that the investigated substances practically do not change the capacitive characteristics in sulphate media. Capacitive characteristics are higher in iodide media, and the introduction of organic additives increases the specific capacity.

Keywords: inhibitor, supercapacitor, carbon fabric

В последнее время существо возрос интерес к возобновляемым источникам энергии. Произведенная энергии должна эффективно храниться для удовлетворения возникающих потребностей. Среди различных устройств накопления энергии большее внимание уделяется аккумуляторам и суперконденсаторам [1,2]. Суперконденсаторы на водной основе характеризуются как рядом преимуществ, так и имеют свои недостатки, к числу которых можно отнести малое окно рабочих напряжений и коррозию металлического токоотвода. Снизить указанные недостатки можно введением органических веществ, которые могут увеличить перенапряжение реакций, связанных с разложением воды, а также замедлить разрушение коллектора. Достаточно часто в качестве коллекторов используется никелевая пластина или сетка.

Цель данной работы – изучение влияния ингибиторов коррозии никеля на электрохимические характеристики электрода из углеродной ткани Бусофит Т-040 в суперконденсаторах на нейтральном водном электролите.

Эксперимент

В данной работе были использованы макеты симметричных плоских электрохимических конденсаторов. Они включали в себя коллекторы тока (прокатанная никелевая сетка), пропитанные электролитом электроды из высокопористой углеродной ткани и конденсаторную бумагу (сепаратор). В качестве электродного материала использовался углеродный волокнистый материал «Бусофит Т-040». Площадь электродов составляла 24 $см^2$. В качестве рабочего электролита выступали 0,5 и 1М растворы Na_2SO_4 и NaI, основная

концентрация бензимидазола (БИ) и уротропина (УР) - 0,5%. В отдельных случаях изучено влияние УР при концентрациях 2 и 5 массовых процента.

На каждый токоотвод помещали три слоя пропитанной электролитом углеродной ткани, электроды разделяли сепаратором, помещали в полиэтиленовый корпус и герметизировали с помощью контактной сварки. Затем макет помещали в специальное прижимное устройство и проводили электрохимические измерения.

Электрохимические исследования электродов проводили методом циклической вольтамперометрии (при скоростях развертки потенциала от 2 до 50 мВ/с в диапазоне потенциала 0-1 В) и гальваностатическим методом заряд-разрядных кривых (при токе от 10 до 100 мА в диапазоне напряжений 1,2-1,6 В). Все измерения проводились на многоканальном потенциостате «P-30J» (ООО «Элинс», Россия).

Емкостные измерения проводили в 2-х электродной ячейке на импедансметре «Z-Pack-2» (ООО «Элинс», Россия) в двухэлектродной ячейке при потенциале 0 Вв интервале частот 15мГ – 500кГ.

Результаты и их обсуждение

Вольтфарадные кривые, полученные на электродах в 0,5 М растворах сульфата и иодида натрия представлены на рисунке 1.

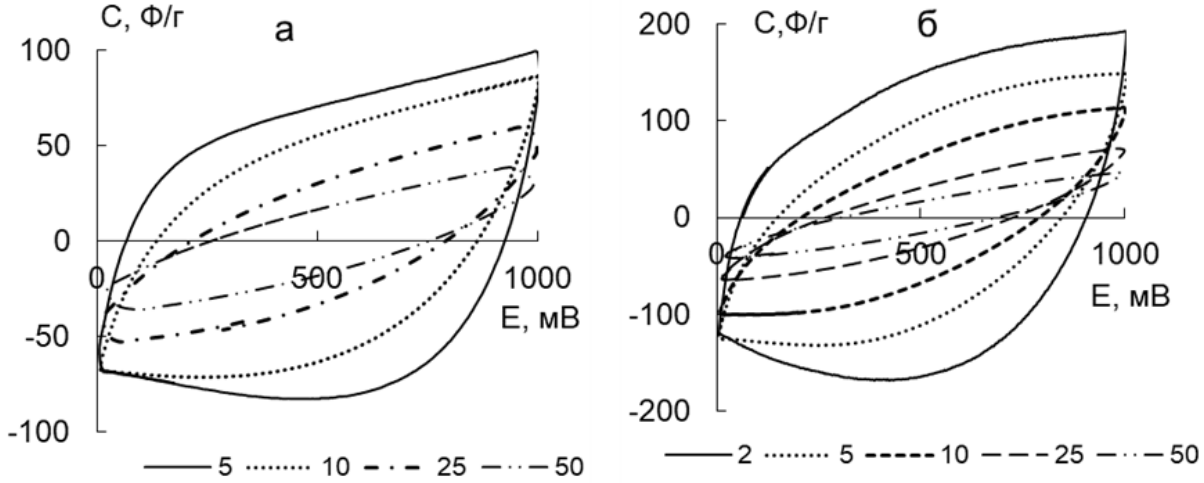


Рисунок 1 – Вольтфарадные кривые электродов в 0,5М растворах сульфата (а) и иодида (б) натрия при скоростях развертки потенциала 2- 50мВ/с.

Близкие к прямоугольной (чисто двойнослойной) форме вольтфарадные кривые наблюдаются только при малых скоростях сканирования потенциала v. При повышении v форма кривых искажается, что обусловливается диффузионными ограничениями переноса электролита в порах углеродной ткани Т-040. Удельные зарядные и разрядные емкости электродов близки, но зависят от природы электролита, В иодидных средах при малых скоростях развертки потенциала удельные характеристики выше. Введение в электролит бензимидазола и уротропина практически не влияет на емкость, табл.1.

Таблица 1 – Удельная средняя емкость С (Ф/г) устройства в зависимости от скорости развертки потенциала и наличия органических добавок в электролите

V, мВ/с	Значения удельной разрядной C_p емкости (Ф/г) в 0,5 М растворе					
	Сульфат натрия			Иодид натрия		
	0	0+0,5%БИ	0+0,5%УР	0	0+0,5%БИ	0+0,5%УР
2	68	68	68	124	140	128
5	60	64	60	88	100	96
10	52	52	40	60	72	72
25	28	32	24	40	40	40

50	12	20	16	24	24	24

Заряд-разрядные кривые, полученные в обоих исследованных электролитах без и при наличии органических соединений в большинстве случаев симметричны, что свидетельствует о емкостном поведении системы. Исключение составляют иодидные среды, в которых при токе 10 мА кривые не симметричны, время заряда существенно превышает время разряда. Скачки и падение напряжения при заряде и разряде, соответственно, близки по величене и несколько разнятся для сульфатных и иодидных растворов.

Разрядные емкости, определенные из гальваностатических кривых, для сульфатного и иодидного электролитов без и с органическими добавками в разном интервале напряжений, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Разрядные емкости электродов в зависимости от состава электролита, тока заряда/разряда и напряжения

I, мА	Значения удельной разрядной C_p емкости (Ф/г) в растворах					
	0,5М		0,5М +0,5% БИ		0,5М + 0,5% УР	
	сульфат	иодид	сульфат	иодид	сульфат	иодид
10	88	92	76	320	64	116
20	84	84	74	160	64	112
30	80	92	64	156	60	104
50	68	88	52	160	52	112
	U=1,2 В					
50	64	96	60	168	64	104
80	72	76	48	136	52	120
100	68	68	40	124	44	76
	U=1,4 В					
50	88	108	68	152	96	120
80	76	76	56	144	60	88
100	72	72	48	132	52	80
	U=1,6 В					
50	64	116	76	172	76	120
80	72	92	60	144	64	96
100	76	76	52	140	56	88

Как видно из представленных данных, при малых токах заряда и меньших напряжениях разрядные емкости в растворах без органических добавок близки. Введение бензимидазола и уротропина не влияет или приводит к уменьшению разрядной емкости в сульфатных средах, а в иодидных средах, напротив, к увеличению при всех исследованных напряжениях и токах. Наиболее существенно удельная емкость растет при введении бензимидазола. Необходимо отметить, что при малых зарядных токах и напряжении (10-50 мА, U=1 В) зарядная емкость электрода в растворе иодида натрия с уротропином существенно превышает разрядную, рис.2.

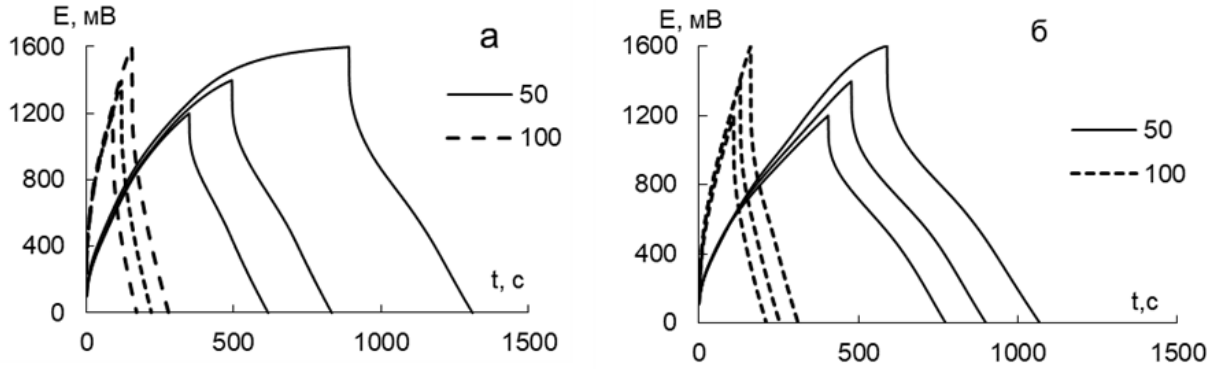


Рисунок 2 – Заряд/разрядные кривые устройств на основе иодида натрия без (а) и при наличии УР (б), снятые в интервалах напряжения 1,2-1,6 при токах 50 и 100мА.

При большем рабочем напряжении даже при малом токе электрод заряжается быстрее, чем в растворах без и при наличии бензимидазола. Отличается и форма заряд/разрядных кривых, свидетельствующая о протекании дополнительного фарадеевского процесса в растворах с уротропином. Это может обусловливаться участием в процессе соли, образованной при взаимодействии уротропина с иодидом. Увеличение концентрации уротропина в растворе сульфата натрия до 2 и 5 % ведет к снижению разрядной емкости и нарушению симметричности заряд/разрядных кривых, а при увеличении интервала рабочего напряжения - к росту скачка и падения напряжения.

Таким образом, емкостные характеристики углеродной ткани в иодидных средах выше, чем в сульфатных, что обусловлено вкладом фарадеевских процессов. Ингибиторы анодного растворения никеля бензимидазол и уротропин практически не меняют или увеличивают емкостные характеристики материала в сульфатных и иодидных средах соответственно.

Список использованной литературы

1. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer Academic/ Plenum Publisher. New York. 1999. 698c.
2. Lewandowski A., Galinski M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitor // Journal of Power Sources. 2007. 173. P. 822–828.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (тема No13.3005.2017/4.6).

УДК 541.138
ББК 24.57

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ Pd-Pb В КИСЛЫХ СРЕДАХ
HYDROGEN PERMEABILITY OF Pd-Pb HOMOGENEOUS ALLOYS FILMS IN ACID SOLUTION

Морозова Н.Б., Введенский А.В., Волкова Э.О., Скрынников А.А.
N.B. Morozova, A.V. Vvedenskii, E.A. Volkova, A.A. Skrynnikov

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

Аннотация. Добавление Pb в Pd до 12 масс.% приводит к росту скорости ионизации атомарного водорода. Выявлена зависимость диффузионных и кинетических параметров водородопроницаемости от состава сплава. Образец Pd-8 масс.% Pb демонстрирует лучшую водородопроницаемость.
Ключевые слова: сплавы Pd-Pb; пленочные электроды; водородопроницаемость; катодная инжекция; анодная экстракция.
Abstract. Addition of Pb to Pd up to 12 mass.% leads to an increase in the rate of ionization of atomic hydrogen. The dependence of the diffusion and kinetic parameters of hydrogen permeability on the alloy composition was revealed. Sample Pd-8 wt.% Pb shows the best hydrogen permeability.
Key words: Pd-Pb alloys; film electrodes; hydrogen permeability; cathode injection; anode extraction.

Введение

Одним из важных направлений водородной энергетики является получение высокочистого водорода (≥ 99,9999 об.%) с помощью мембран на основе палладия. Водород нашел своё широкое применение в качестве топлива для экологического транспорта и в энергетических установках, а так же в отраслях промышленности, таких как микро- и наноэлектроника, восстановительная металлургия [1-3]. Эффективные палладиевые мембраны должны обладать: высокой удельной водородопроницаемостью, коррозионной стойкостью, высокой селективностью по отношению к водороду, а так же хорошей пластичностью. Поскольку в современных технологиях потребление высокочистого водорода чрезвычайно востребовано, то возникает необходимость снижение затрат на его производство. Поэтому переход от чистых металлов к сплавам является одним из эффективных способов, приводящих к снижению стоимости мембран. Легированием палладия такими металлами, как Pb, Ru, Cu, Y, Ag, можно достичь увеличения срока службы сплавов и улучшения их механических характеристик [4-5]. Анализ результатов исследований показывает, что добавление свинца в сплавы на основе палладия приводят к увеличению водородопроницаемости. Своего максимального значения как кинетические, так и диффузионные характеристики достигают на сплаве с содержанием свинца X_{Pb} = 8 масс.% [6].

Цель данной работы: выявить роль химического состава Pd-Pb сплавов на основе палладия в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода.

Эксперимент

Исследования проводили на палладиево-свинцовых электродах, полученные методом холодной прокатки с содержанием свинца: 5, 8, 12, 16 и 20 масс.%. Толщина исследуемых электродов составляла от 40 до 62 мкм. Образцы представляют собой твердые растворы замещения с ГЦК кристаллической решеткой.

Электрохимические измерения на этапах внедрения и экстракции атомарного водорода проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном растворе 0,1 М H_2SO_4 с использованием

потенциостата IPC-Compact. Все потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода.

Перед электрохимическими измерениями проводили предварительную очистку поверхности, поскольку исследуемые образцы Pd-Pb сплавов получены методом холодной прокатки, то это подразумевает использование веретенного масла. Это масло не удается удалить с поверхности образцов ни механически, ни химически, не изменяя при этом структуры и химического состава поверхности. Поэтому, для очистки поверхности образцов от полимерной пленки масла проводили четырехкратное циклирование потенциала в широкой области.

Для нахождения параметров наводороживания и ионизации использован метод двухступенчатой хроноамперометрии [7].

Результаты и обсуждение

Небольшие добавки Pb к Pd приводят к увеличению ионизации атомарного водорода. Однако при достижении X_{Pb} = 20 масс.% скорость ионизации сплавов становится ниже, даже чем на чистом Pd. Добавление свинца в сплав приводит к облагораживанию потенциала анодного пика.

Параметры водородопроницаемости находили графической обработкой полученных двухступенчатых катодно-анодных хроноамперограмм (рис. 1). С увеличением времени наводороживания от 1 до 10 с происходит постепенный рост как скорости внедрения, так и скорости ионизации атомарного водорода в сплаве. Характер спада катодных и анодных токов на пленках с разным содержанием свинца не изменяется.

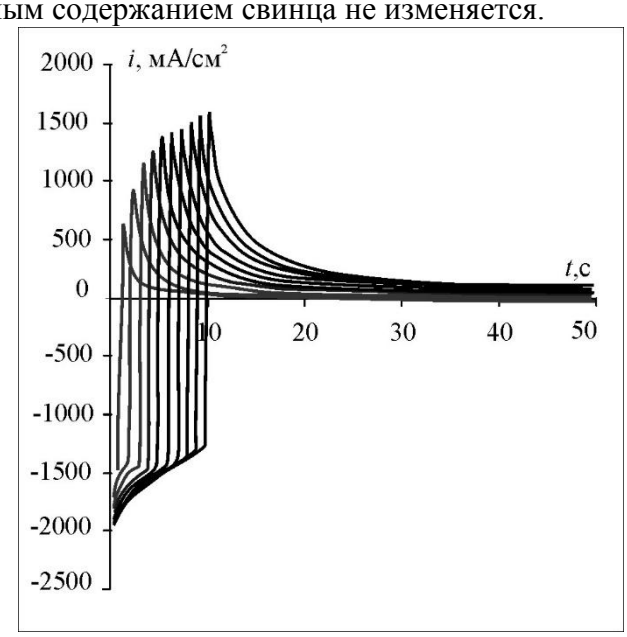


Рисунок 1 – Двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы процессов катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода (t_c = 1-10 с), полученные на сплаве Pd-Pb с содержанием свинца 12 масс.%

Для получения параметров водородопроницаемости существуют две математические модели – для образцов конечной [8] и полубесконечной толщины [9]. Т.к. исследуемые образцы имели толщину от 40 до 62 мкм, было необходимым определить по какой модели проводить расчеты. После применения обоих моделей оказалось, что наиболее удовлетворительные результаты дает модель для образцов полубесконечной толщины.

Для расчета параметров внедрения и ионизации проводили математическую обработку *i,t*-кривых (рис.2) при времени наводороживания 10 с. Полученные параметры процесса инжекции водорода в пленочные электроды Pd-Pb представлены в табл. 1.

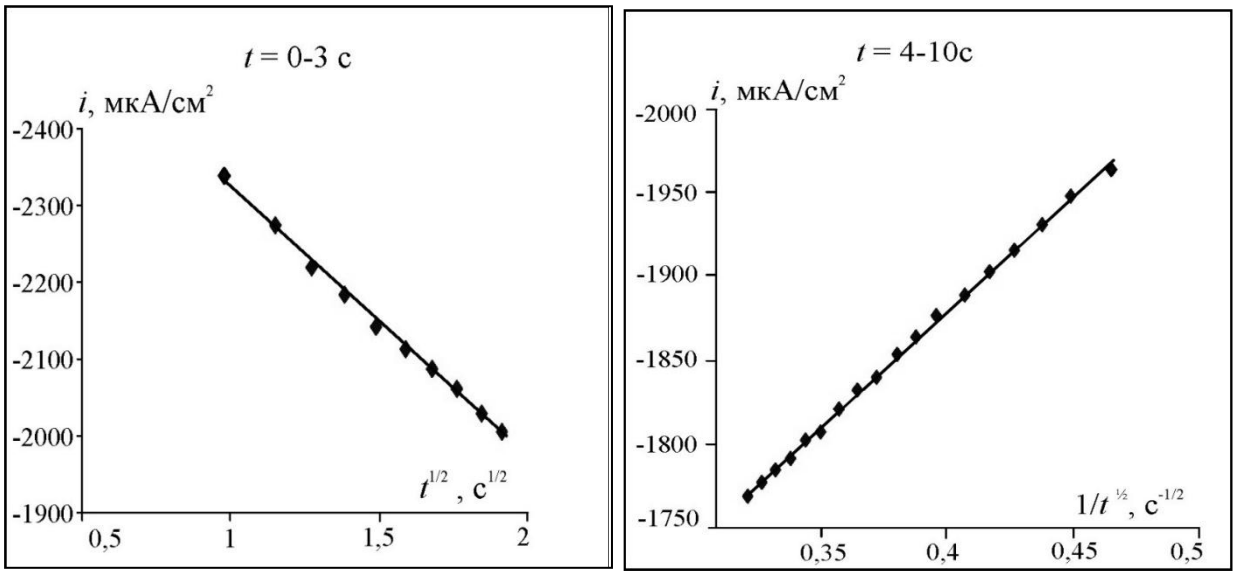


Рисунок 2 – Пример линеаризации разных временных участков катодных потенциостатические кривых спада токов на образце Pd-Pb с содержанием свинца 12 масс.%

Таблица 1 – Характеристики катодной инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные в пленочных образцах Pd-Pb с разным содержанием свинца и для Pd [7]

X_{Pb}, масс.%	$K_D \cdot 10^8$, моль/см^2·с$^{1/2}$	$\vec{k} \cdot 10^8$, моль/см^2·с	$\overleftarrow{k} \cdot 10^4$, см/с	$K \cdot 10^5$, моль/см^3
0	2,06 ± 0,76	1,88 ± 0,47	2,43 ± 0,86	5,57 ± 2,24
5	1,07 ± 0,01	1,12 ± 0,04	3,77 ± 0,05	3,32 ± 0,02
8	1,40 ± 0,01	1,35 ± 0,01	3,07 ± 0,05	4,36 ± 0,01
12	2,02 ± 0,01	1,79 ± 0,01	3,24 ± 0,13	5,63 ± 0,01
16	0,65 ± 0,01	0,58 ± 0,05	3,21 ± 0,02	1,84 ± 0,01
20	1,64 ± 0,01	1,66 ± 0,01	3,05 ± 0,02	5,08 ± 0,01

Из анализа полученных диффузионных и кинетических параметров можно заключить, что водородопроницаемость, характеризуемая параметром $K_D = \Delta c_H D_H^{1/2}$, константа скорости экстракции атомарного водорода $\vec{k}$ и константа адсорбционного равновесия K растут с увеличением концентрации свинца в кристаллической решетке палладия, достигая своего максимального значения на сплаве Pd-Pb с содержанием свинца 12 масс.%. Значения констант скоростей инжекции $\overleftarrow{k}$ сохраняются неизменными в пределах ошибки эксперимента. Увеличение содержания свинца в сплаве до 16 и 20 масс.% приводит к не систематическому изменению параметров.

Из сравнения характеристики для Pd-Pb образцов с чистым палладием можно увидеть, что даже небольшие добавки свинца в Pd приводят к подавлению процессов внедрения и ионизации атомарного водорода в сплаве. В то же время, рассчитанные значения параметров наводороживания для сплава с 12 масс.%, совпадают со значениями величин, соответствующим чистому Pd. Для сплавов с X_{Pb} >12 масс.% наблюдается немонотонное изменение диффузионных и кинетических параметров. Используемый в работе сплав с X_{Pb} = 20 масс.% имел дополнительные деформации, связанные со сгибами образца, что могло привести к увеличению параметров водородопроницаемости.

Анализируя полученные данные, найденные из линеаризованных анодных зависимостей спада тока, можно заключить, что K_D, рассчитанный по анодным хроноамперо- и хронокулонограммам, имеет завышенные значение по сравнению с K_D, полученные по

катодным спадам тока (рис.3). Данное явление, возможно, обусловлено эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов на основе палладия.

Характер зависимостей K_D от состава сплава одинаков (рис. 3). В то же время, значения K_D, рассчитанные из хронокулонограмм, нелинейно возрастают при увеличении содержания свинца в сплаве. Причины такого поведения требуют дальнейшего изучения.

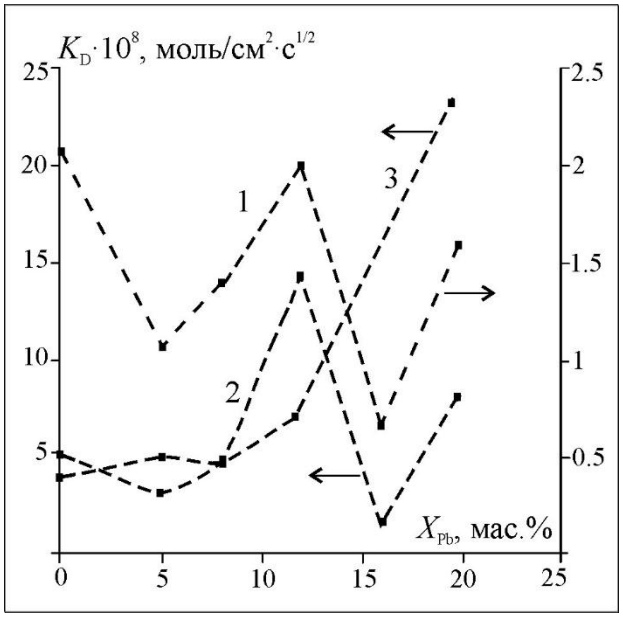


Рисунок 3 – Зависимость K_D от состава сплава, найденные по катодным (1) и анодным (2) хроноамперограммам, а также анодным хронокулонограммам (3)

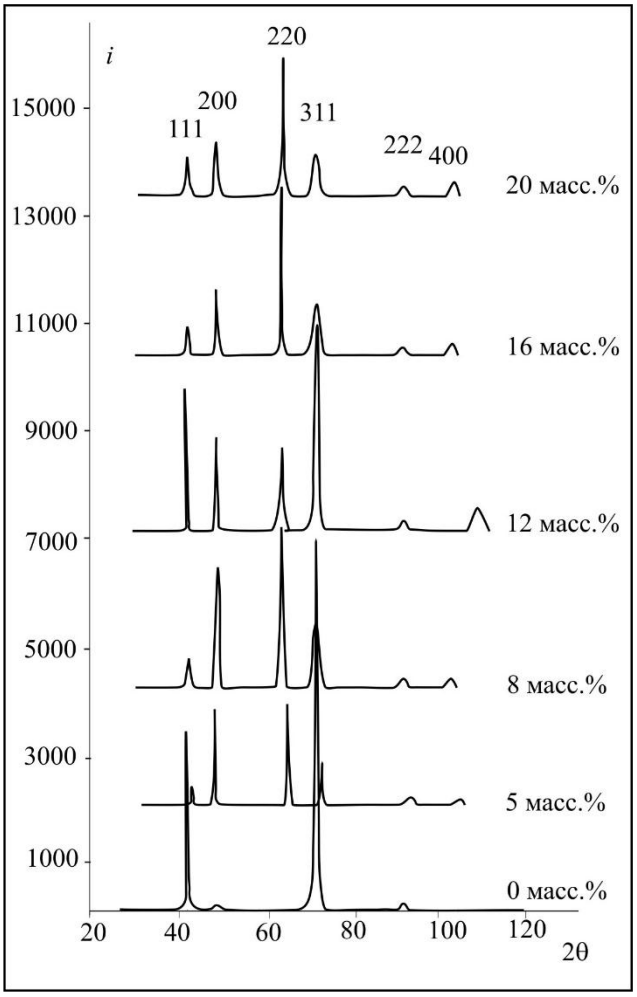


Рисунок 4 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых пленочных образцов сплавов Pd-Pb и Pd

Из представленных дифрактограмм (рис. 4) видно, что исследуемые образцы имеют разную структуру. Для 5, 8, 16 и 20 масс.%. четко выражена ориентация граней {200} и {220}, которая характерна для образцов полученных методом холодной прокатки. А для сплава с содержанием свинца 12 масс.% выражены пики с текстурой {111} и {311}, как и для чистого палладия.

Наибольший интерес представляет грань {311}, которая является более благоприятной для стадии фазограничного обмена. Характеристиками фазограничного обмена в наших экспериментах являются константы скоростей процессов инжекции и экстракции $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$, соответственно. Из данных, полученных по хроноамперограммам (табл. 1) видно, что константа скорости инжекции $\vec{k}$ является наиболее чувствительной к структуре Pd-Pb сплава.

Поэтому можно сказать, что данные водородопроницаемости для сплава с 12 масс.% нельзя сравнивать со сплавами других составов из-за их разной структуры.

Таким образом, в изучаемой системе Pd-Pb наибольшей водородной проницаемостью обладает сплав с содержанием свинца 8 масс.%, учитывая сплавы, одинаковой кристаллографической ориентации.

Список используемой литературы

1. Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. Производство чистого водорода // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 1. С. 43-46.
2. Yan F., Xu L., Wang Y. Application of hydrogen enriched natural gas in spark ignition IC engines: from fundamental fuel properties to engine performances and emissions // J. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 82. №1. P. 1457-1488.
3. Cappelletti A., Martelli F. Investigation of a pure hydrogen fueled gas turbine burner // J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 10513–10523.
4. G. Burkhanov [et al.] Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. №1. P. 3–12.
5. Авдюхина В.М. Индуцированные водородом и вакансиями структурные и фазовые превращения в фольгах сплава Pd-Ru // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 68-72.
6. Горбунов С.В., Канныкин С.В., Пенкина Т.Н., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородосодержащих газовых смесей // Металлы. - 2017. №1. С. 63-69.
7. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Бредина И.П. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu,Pd- и Ag,Pd-спалавах. II. Экспериментальные данные // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т.16. №2. С. 178-188.
8. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И. Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 395-407.
9. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Бредина 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. Т. 50. № 6. С. 573-578.

References

1. Slovetsky D. I., Chistov E. M., Roshan N. R. Production of pure hydrogen // Int. Scientific Journal Alternative Energy and Ecology. 2004. No. 1. Pp. 43-46.
2. Yan F., Xu L., Wang Y. Application of hydrogen enriched natural gas in spark ignition IC engines: from fundamental fuel properties to engine performances and emissions // J. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 82. №1. Pp. 1457-1488.
3. Cappelletti A., Martelli F. Investigation of a pure hydrogen fueled gas turbine burner // J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 10513–10523.
4. G. Burkhanov [et al.] Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. №1. Pp. 3–12.
5. Avdyukhina V. M. Structural and phase transformations induced by hydrogen and vacancies in Pd-Ru alloy foils // Perspective materials. 2011. No. 11. Pp. 68-72.
6. Gorbunov S. V., Kannykin S. V., Penkina T. N., Roshan N. R., Chistov E. M. palladium Alloys with lead for purification and isolation of hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // Metals. 2017. No. 1. Pp. 63-69.
7. Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Bredina I. P. Cathode injection, anode extraction and diffusion of hydrogen in metals Cu, Pd and Ag, Pd-alloys. II. Experimental data // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2014. V. 16. No. 2. Pp. 178-188.
8. Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Maximenko A. A., Dontsov A. I. Thin-film multicycle cathodic-anodic chronoamperometry of the injection/extraction of atomic hydrogen in the Metal taking account the stage of phase boundary exchange // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. Vol. 54. No. 4. Pp. 344-354.
9. Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Bredina I. P. The Phase-Boundary Exchange and the nsteady_State Diffusion of Atomic Hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd Alloys. Part I. Analysis of the Model// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. No. 6. Pp. 699-704.

УДК 546.137
ББК 24.23

О ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАССИВАЦИИ, ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОТЕНЦИАЛОВ ПЛОСКИХ ЗОН ДЛЯ D-МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

RELATIONSHIP BETWEEN CRITICAL PASSIVATION POTENTIALS, ZERO-CHARGE POTENTIALS AND FLAT BAND POTENTIALS FOR D-METALS IN ORGANIC MEDIA

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

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

Аннотация: Рассмотрены соотношения разности критических потенциалов перехода металла в устойчивое пассивное состояние, разности потенциалов нулевого свободного заряда и разности потенциалов плоских зон для полупроводниковых анодных слоев, сформированных на d-металлах IV-VI групп Периодической системы в неводных перхлоратных средах.
Ключевые слова: критический потенциал пассивации, потенциал нулевого заряда, потенциал плоских зон, полупроводники, переходные металлы, анодная поляризация, неводные среды
Abstract: Relationship between critical passivation potentials, zero-charge potentials and flat band potentials for d-metals in organic media is considered.
Keywords: critical passivation potential, zero-charge potential, flat band potential, semiconductors, d-metals, anodic polarization, organic media

Электрохимические характеристики межфазной границы с участием полупроводниковой поверхности, формирующейся при анодной поляризации d-металлов, в том числе потенциал нулевого заряда и потенциал плоских зон, несут информацию о природе анодных процессов, структурных преобразованиях в объеме раствора и на поверхности электродов.

Было 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 критических потенциалов перехода d-металлов IV-VI групп Периодической системы M_1 и M_2 в устойчивое пассивное состояние при неизменной природе растворителя $\Delta E_{кр}^{M1-M2} = E_{кр2}^{M2} - E_{кр1}^{M1}$ выполняется соотношение [1-5]:

$$\Delta E_{кр}^{M1-M2} = \Delta E_{q=0}^{M1-M2} = \Delta E_{FB}^{M1-M2}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{q=0}^{M1-M2} = E_{q=0}^{M2} - E_{q=0}^{M1}$ - разность потенциалов нулевого свободного заряда, $\Delta E_{FB}^{M1-M2} = E_{FB}^{M2} - E_{FB}^{M1}$ - разность потенциалов плоских зон d-металлов IV-VI групп Периодической системы M_1 и M_2.

Критический потенциал пассивации определяли из результатов потенциодинамических измерений. Потенциал плоских зон находили из уравнения Мотта-Шоттки как потенциал, при котором $C^{-2} \to 0$:

$$E_{FB} = E'_{c_{20}^{-2}} - \frac{kT}{e} + \frac{2\varepsilon\varepsilon_o N_D}{2\,C_г^2} \quad (2)$$

Значения E_{FB} находятся в области $E_{кр}$, при котором состояние поверхности соответствует $E_{q=0}$, рассчитанным по зависимостям дифференциальной емкости от потенциала и Q,φ-зависимостям, полученным из кривых твердости по Ребиндеру и Венстрем. Некоторое смещение E_{FB} по отношению к $E_{кр}$, обнаруженное для всех исследованных металлов, вызвано, по-видимому, наличием поверхностных состояний, создаваемых примесными акцепторными уровнями.

Выявлено, что в условиях электростатического равновесия, обеспечиваемого полем адсорбционно-электрохимического комплекса $[MeOHR]^0$, окончательное формирование которого происходит в области критического потенциала [6-8], прекращается доступ свободных зарядов в плотную часть двойного электрического слоя, что и обеспечивает выполнение рассматриваемых корреляций на широком массиве пар металлов в растворителях различной природы (табл.)

Таблица. Значения $\Delta\varphi_{кр}$, $\Delta\varphi_{q=0}$, $\Delta\varphi_{FB}$ для некоторых пар d-металлов M_1-M_2 в системах *L+0,1M LiClO₄*

L	M_1-M_2	$\Delta\varphi_{кр}$, В	$\Delta\varphi_{q=0}$, В	$\Delta\varphi_{FB}$, В
MetOH	Ti-Mo	0,39	0,39	0,40
	Zr-Mo	0,77	0,76	0,79
	Nb-Zr	0,44	0,44	0,43
AN	Zr-Mo	0,17	0,15	0,16
	V-W	0,29	0,30	0,30
	W-Ta	0,26	0,27	0,27
DMFA	Zr-Mo	0,03	0,05	0.05
	Zr-W	0,42	0,41	0,41
	Zr-Nb	0,13	0,14	0,14

Идентичность критических изменений поверхности исследованных электродов при $E_{кр}$, компенсирующих специфические взаимодействия металла с растворителем, формирование схожих поверхностных структур и общий механизм послойного наращивания барьерного слоя на границе Me-L определяет корреляцию разности потенциалов плоских зон E_{FB}, разности потенциалов нулевого свободного заряда и $\Delta E_{кр}$.

Список использованной литературы

1. Попова А.А., Беданоков 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.

2. Беданоков Р.А., Попова А.А. Характерные условия взаимосвязи потенциалов нулевого заряда и критических потенциалов пассивации некоторых d-металлов в органических средах// Материалы VIII Всерос. конф. с межд. участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН 2018), посв. 100-летию ВГУ. 2018. С. 77-79.

3. 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.

4. 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.

5. Беданоков 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// Материалы научно-практ. конф. с межд. участием, посв. 150-летию Периодической системы Д.И. Менделеева «Периодическая таблица Д.И. Менделеева: Методические, экологические и биохимические аспекты». НИЖ НИИ комплексных проблем АГУ «Наука: комплексные проблемы» http://www.nigniikp.adygnet.ru/. Спецвыпуск № 1(13). 2019. С.81-82.

6. Попова А.А. Кинетика и механизм анодного поведения титана и циркония в перхлоратных неводных средах// Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 30-36.

7. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Анализ адсорбционных параметров и кривых дифференциальной емкости некоторых переходных металлов в растворах насыщенных спиртов// Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.

8. 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

УДК 544.476
ББК 24.54

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Re-P И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ELECTROLESS DEPOSITION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Ni-Re-P ALLOYS

Крутских В.М, Жуликов В.В., Алиев А.Д.
V.M. Krutskikh, V.V. Zhulikov, A.D. Aliev

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

Аннотация. Исследована электрокаталитическая активность, химический состав и морфология сплавов Ni-Re-P, полученных химико-каталитическим восстановлением ионов металлов с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Введение в сплав Ni-P легирующего металла Re изменяет каталитическую активность поверхности сплавов в отношении параллельно протекающих парциальных реакций гетерогенного гидролиза гипофосфит-иона, выделения водорода, восстановления никеля и фосфора. Способность сплавов Ni-Re-P с высоким содержанием рения изменять протекание гидролиза восстановителя преимущественно до протона связано с усилением их каталитических свойств. Каталитическая активность сплавов Ni-Re-P по отношению к реакции выделения водорода проявляется в виде экстремальной зависимости транзиентов токов за 1 час катодной поляризации при изменении концентрации перрената калия в растворе.
Ключевые слова: Химико-каталитическое осаждение, сплавы Ni-Re-P, реакция выделения водорода
Abstract. Electrocatalytic activity, chemical composition, and morphology of Ni–Re–P alloys are studied. The alloys are obtained by electroless reduction of metal ions using sodium hypophosphite as a reducing agent. Addition of the doping Re metal into the Ni–P alloy changes the catalytic activity of the alloy surface with respect to the parallel partial reactions of heterogeneous hydrolysis of the hypophosphite ion, hydrogen evolution, reduction of nickel and phosphorus. The ability of Ni-Re-P alloys with a high rhenium content to change the course of hydrolysis of the reducing agent predominantly to proton enhances their catalytic properties. 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 1 h of cathodic polarization under variation of the concentration of potassium perrhenate in the solution.
Key words: Electroless deposition, Ni-Re-P alloys, hydrogen evolution reaction.

Химико-каталитическое (бестоковое) нанесение покрытий на основе никеля, кобальта, других металлов и их сплавов нашло применение в промышленности вследствие ряда особенностей. Во-первых, возможность нанесения покрытий на сложно-профилированные изделия, соосаждение с основным металлом немелаллических компонентов (фосфора, бора и углерода), что позволяет использовать эти сплавы для противокоррозионной защиты и с целью модифицирования электрических, магнитных и механических свойств подложки после термообработки.

Другим важным направлением химико-каталитического осаждения является получение сплавов, содержащих тугоплавкие металлы Mo, W, Re. Сочетание уникальных физических и химических свойств данных сплавов делает перспективным использование их в высокотехнологических областях промышленности, таких как авиация, ракетостроение, ядерная энергетика и гетерогенный катализ.

Сплавы Ni-Re представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как никель, так и рений обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ), следовательно, могут служить заменой катализаторов на основе платины [1]. Mo, W, Re относятся к группе металлов, выделение которых из водных растворов сопряжено с рядом трудностей. Они связаны с восстановлением металлов из анионов, а также с низким перенапряжением водорода на поверхности этих металлов. Для химико-каталитического метода это осложняется еще и тем, что Mo, W, Re не являются катализаторами гидролиза восстановителей: гипофосфита натрия, борогидрида натрия и амин-боранов. Процесс восстановления кислород-содержащих анионов этих металлов

возможен только при совместном осаждении их с Ni или Co (аналогично электрохимическим процессам индуцированного соосаждения тугоплавких металлов с металлами группы железа [2]).

В основе механизма реакций химико-каталитического восстановления ионов металлов лежит катализ стадии окисления (гидролиз) молекул восстановителя с передачей электронов поверхности электрода, сдвигающих его потенциал до значений, достаточных для протекания реакций восстановления ионов металлов [3, 4, 5].

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

$$H_2PO_2^-{}_{адс} + H_2O_{адс} = H_2PO_3^-{}_{адс} + H_{адс} + H^+{}_{адс} + e^-{}_м = H_2PO_3^- + H_2 \quad (1)$$

В результате реакции (1) высвобождаются электроны, которые сообщают поверхности металла отрицательный заряд. При наличии в растворе ионов никеля или кобальта происходит их восстановление:

$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O = Ni^0 + 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+. \quad (2)$$

Подкисление приповерхностного слоя при восстановлении никеля (2) химико-каталитическим методом является существенным отличием от электрохимического метода, где происходит подщелачивание прикатодного слоя. Электрохимические Ni-Re сплавы осаждают в кислой среде (pH ~ 2) для предотвращения включения гидроокисей никеля, а химико-каталитический процесс осаждения сплавов Ni-Re-P(B) можно проводить в широком диапазоне pH (6 – 10).

Совместно с восстановлением ионов Ni^{2+} протекает реакция восстановления гипофосфит-ионов до элементарного фосфора:

$$4H_2PO_2^- = 2P + 2HPO_3^{2-} + H_2 + 2H_2O. \quad (3)$$

Восстановление рения гипофосфитом натрия из перренат-ионов происходит только при совместном осаждении с никелем, так как при отсутствии ионов никеля в растворе гидролиз восстановителя гипофосфита натрия на свежеосажденной поверхности в присутствии перренат-ионов прекращается [6]. Формально парциальную реакцию осаждения рения в сплаве можно представить уравнением:

$$ReO_4^- + 7H_2PO_2^- + 11H_2O = Re^0 + 7H_2PO_3^- + 3{,}5H + 8OH^-. \quad (4)$$

Как видно из уравнения (4), при восстановлении рения происходит подщелачивание, а при восстановлении никеля (2) – подкисление приповерхностного слоя и эти две реакции становятся сопряженными.

Проводя сравнительный анализ кинетики осаждения Ni-Re-P в настоящем исследовании (Рис. 1) и Ni-Re-B сплавов [5, 6] можно обнаружить общие закономерности. При малых концентрациях перрената в растворе от 0 до 2 ммоль происходит резкий рост скорости осаждения сплавов. При концентрациях от 2 до 8 ммоль перрената в растворе наблюдается спад парциальных скоростей Ni и P, но рост парциальной скорости осаждения Re. При больших концентрациях перрената от 8 до 14 ммоль наблюдается увеличение общей скорости осаждения сплава Ni-Re-P и парциальной скорости Ni, при этом парциальная скорость Re достигает максимальной величины при 10 ммоль перрената (36,24 ат. % Re) и в дальнейшем наблюдается постепенное уменьшение скорости осаждения сплава Ni-Re-P.

Нелинейная зависимость содержания рения в сплаве от концентрации перрената в растворе (в интервале концентраций 0-4 ммоль) свидетельствует о диффузионном контроле процесса восстановления ионов перрената. При более высоких концентрациях перрената (4-14 ммоль) скорость выделения рения определяется кинетикой образования активной поверхности никеля, в связи с чем состав Ni-Re-P сплава слабо зависит от концентрации перрената в растворе. Содержание фосфора в сплаве резко уменьшается, поскольку большое содержание рения в сплаве ингибирует реакцию восстановления фосфора [7].

При иассмотрении различных причин изменения соотношения скоростей парциальных реакций разряда ионов металлов следует учитывать различную зависимость кислотности

приэлектродной зоны от скоростей реакций восстановления никеля и рения. При восстановлении ионов никеля происходит подкисление реакционной зоны, а при восстановлении перренат-ионов – подщелачивание. Так как скорости химико-каталитических реакций в значительной степени зависят от pH среды, то реакции выделения никеля и легирующего металла являются сопряженными, определяющими соотношение парциальных скоростей выделения никеля и рения.

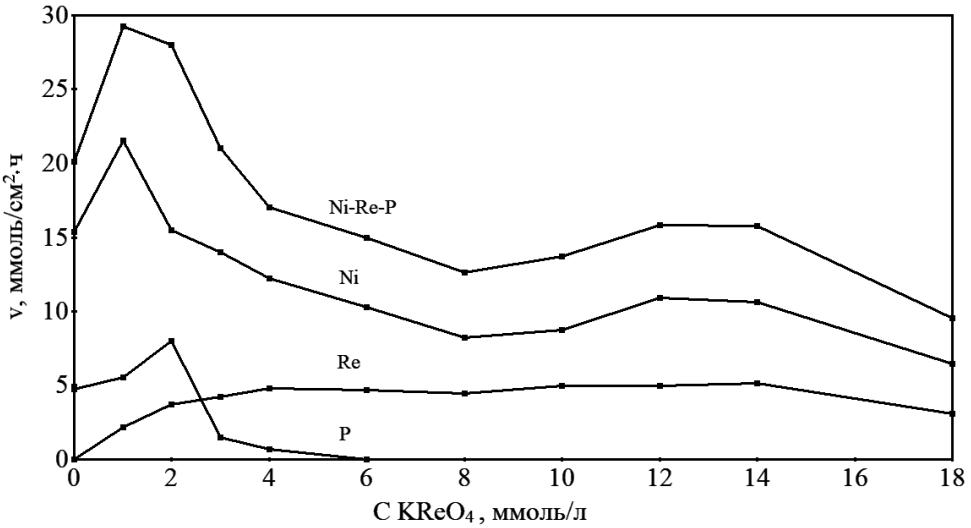


Рисунок 1 – Влияние концентрации ионов перрената калия в растворе на общую скорость осаждения сплава Ni-Re-P (1) и на парциальные скорости осаждения Ni (2); Re (3); P (4).

Перенапряжение реакции выделения водорода на исследованных Ni-Re-P сплавах оказалось ниже, чем на сплаве Ni-P, что свидетельствует о лучших каталитических свойствах по сравнению с последним. Электрокаталитическая активность сплавов возрастала с увеличением содержания в них рения.

На всех полязизационных кривых РВВ наблюдается аномальный тафелевский наклон, составляющий 80 – 90 мВ на декаду. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что на сплавах Ni-Re-P реакция выделения водорода протекает по механизму Фольмера – Гейровского. По всей видимости, скорость-лимитирующей стадией РВВ является разряд иона гидроксония. Данное предположение согласуется с недавними исследованиями кинетики РВВ на сплавах Ni-Re, полученных электрохимическим путем [8]. Следует отметить, что параллельным процессом при электрохимическом выделении водорода может выступать диффузия адатомов водорода вглубь покрытия. Этот процесс приводит к снижению степени заполнения поверхности атомарным водородом, что способствует увеличению скорости реакции Фольмера а, соответственно, и всей РВВ в области больших плотностей тока. Кроме того, нельзя исключить, что часть адсорбированного водорода ($H_{адс}$) на поверхности электрода затрачивается на частичное восстановление оксидов рения, входящих в состав поверхностной пленки, присутствующей на поверхности электрода даже при электрохимическом выделении водорода [9]. Из литературных данных [10] известно, что высокая каталитическая активность рения по отношению к РВВ связана в первую очередь с наличием поверхностной пленки ReO_2 обладающей свойствами протонообменной мембраны.

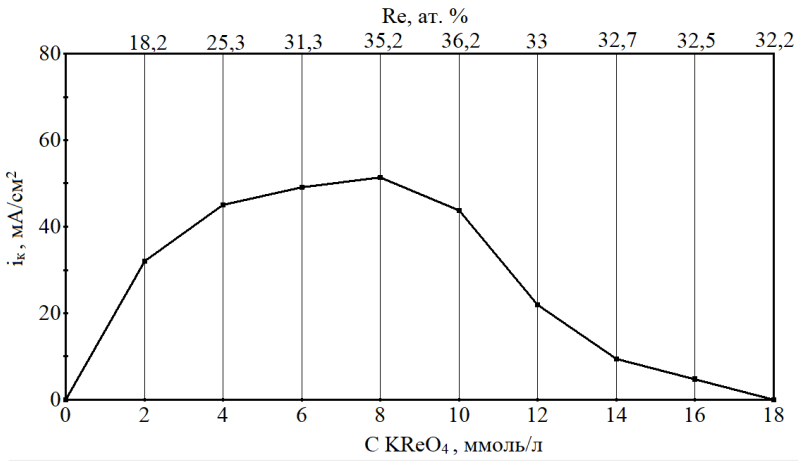


Рисунок 2 – Каталитическая активность сплава Ni-Re-P по отношению к РВВ (за 1 ч катодной поляризации), полученных из растворов с содержанием перрената калия от 0 до 18 ммоль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При химико-каталитическом восстановлении ионов металлов наблюдается сопряжение скоростей парциальных реакций гидролиза гипофосфит-ионов, разряда ионов водорода и определяющих каталитическую активность поверхности сплавов – реакций выделения никеля и легирующих элементов – рения и фосфора.

Изучена каталитическая активность сплавов Ni-Re-P по отношению к катодной реакции выделения водорода (РВВ). Установлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы с повышенным содержанием рения (35 – 36 ат.% Re). Установлен аномальный тафелевский наклон поляризационных кривых РВВ (80 – 90 мВ на декаду). Это позволяет предположить протекание РВВ на исследуемых сплавах по механизму Фольмера-Гейровского. Установлена сравнительно высокая стабильность каталитических свойств полученных сплавов во времени.

Список используемой литературы

1. Petrii O.A., Tsirlina G.A. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science // Electrochimica Acta. - 1994. -V. 39.- P.1739-1747.

2. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // Modern Aspects of Electrochemistry. - 2008. - V.42. - P. 191-301.

3. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС) Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.: ГОСТ 9.305-84. – Введ.1986-01-01-М.: Изд-во стандартов 1985 - 104 с. [State standard 9.305-84. Unified system of corrosion and aging protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operation for coating production. Moscow, Standartinform Publ., 1986-104 P.]

4. Скопинцев В.Д. Ресурсо - и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор: Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н. - М., 2017.-34 с. [Skopintsev V.D. Resource- and energy-saving technologies for electroless deposition of Ni-P based alloys. Abs. Dokt. Diss. Moscow. 2017. - 34 P.]

5. Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Крутских В.М., Полукаров Ю.М. Влияние легирования сплавов никель-бор рением, молибденом или вольфрамом на кинетику парциальных реакций химико-каталитического восстановления ионов металлов // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 144. [Drovosekov A.B., Ivanov M.V., Krutskikh V.M., Polukarov Yu.M. (2010) Effect of doping nickel-boron alloys with rhenium, molybdenum, or tungsten on kinetics of partial reactions of chemical-catalytic reduction of metal ions // Russ. J. Electrochem.,- V. 46, - P.136-143.]

6. Крутских В.М., Дровосеков А,Б., Иванов М.В. Исследование химико-каталитического образования сплавов Ni-Re (Mo-W)-B // Электрохимия. - 2016. - Т. 52. - С. 980-992. [Krutskikh V.M., Drovosekov A.B., Ivanov M.V. (2016) Studies of chemical-catalytic formation of Ni-Re (Mo-W)-B alloys // Russ. J. Electrochem. -2016 - V. 52. - P.873-884.]

7. Duhin A., Inberg A., Eliaz N., Gileadi E. Electroless plating of rhenium-nickel alloys // Electrochimica Acta. -2011. - V. 56. - P. 9637-9643.
8. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жалнеров М.В., Жуликов В.В. Реакция выделения водорода на электрокаталитических сплавах Co-Mo (W) и Ni-Re в щелочных средах // Электрохимия. - 2016.- Т.52.- №9, С. 1011-1021. [Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D, Zhulikov V.V. Reaction of Hydrogen Evolution on Co-M (W) and Ni-Re Electrolytic Alloys in Alkaline Media // Russ. J. Electrochem,- 2016 –V. 52. - P. 901-909.]
9. Mirceski V. Skrzypek S, Cieseilski W, Sokolovsky A. Theoretical and experimental study of the catalytic hydrogen evolution reaction in the presence of adsorbed catalyst by means of square-wave voltammetry // J. Electroanal. Chem. - 2005. -V. 585. - P. 97-104.
10. Garcia-Garcia A., Ortega-Zarzosa G., Rincon M. E, Orozco J. The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence // Electrocatalysis. - 2015. - V. 6. - P. 263-273

УДК 541.138
ББК 24.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ ALLOYS IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION BY THE ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Миронова А.А.[1], Медведева Н.А.[1], Скрябина Н.Е.[1], Фрушар Д.[2]
A.A. Mironova [1], N.A. Medvedeva [1], N.E. Skryabina [1], D. Fruchart [2]

[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2]*Институт Нееля (CNRS), Гренобль, Франция*
[1]*Perm State University, Perm, Russia*
[2]*Institut Néel, CNRS, Grenoble, France*

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ сплавов методом импедансной спектроскопии. Установлены особенности протекания реакции выделения водорода. Сделаны предположения о факторах, влияющих на параметры импеданса.
Ключевые слова: электрохимия, реакция выделения водорода, сплавы.

Abstract. The electrochemical behavior of $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ system was studied using impedance spectroscopy. The features of the hydrogen evolution reaction were established. Assumptions about factors affecting the impedance parameters were made.
Keywords: electrochemistry, hydrogen evolution reaction, alloys of titanium

Исследователи в области электрохимической энергетики в настоящее время заняты разработками различных энергосберегающих технологий, в том числе эффективных электродных материалов и систем длительного хранения полученной энергии. В течение последних десятилетий активно осуществляются работы по созданию сплавов и композиционных материалов с высокой эффективностью в электрохимической реакции выделения водорода (РВВ) (низким перенапряжением, высокой скоростью катодного процесса и др.) [1]. Сложность поиска оптимального электродного материала заключается в том, что при переходе от одного материала к другому, происходит существенное изменение всех параметров электрохимического процесса. Изменение соотношения компонентов в системе также способно существенно влиять на свойства материала, демонстрируя сложную зависимость от содержания компонентов [2, 3]. По этой причине, целью настоящей работы было исследование электрохимического поведения сплавов $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ в реакции выделения водорода (РВВ). Данная система рассматривается в качестве одной из наиболее перспективных для развития водородной энергетики, в том числе для использования в качестве электродных материалов, а также электролитического насыщения водородом и его хранения металлогидридным способом [2].

В работе представлены результаты для системы сплавов $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ с содержанием ванадия 20, 40, 60 и 80 ат.%, изготовленной методом дуговой плавки в лаборатории CRETA (Grenoble, CNRS, France). Электрохимические измерения проводили в стандартной термостатируемой электрохимической ячейке при температуре 298 К в 1М растворе КОН с использованием универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований фирмы Solartron Analytical (модель 1280C) в диапазоне частот 20 кГц – 0,01 Гц (10 точек на декаду). Электролит деаэрировали аргоном перед испытанием в течение часа. Раствор электролита приготовлен с использованием деионизированной воды (Milli-Q) из гранулированного КОН марки «хч». В работе электродом сравнения служил хлоридсеребряный,

вспомогательным – платиновый. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода, токи пересчитаны на видимую площадь рабочей поверхности образцов. Регистрация спектров импеданса осуществлялась в области линейной зависимости (-1,21÷ -1,53 В), отвечающей уравнению Тафеля. Импедансные измерения проводили по методике, описанной в работе [4].

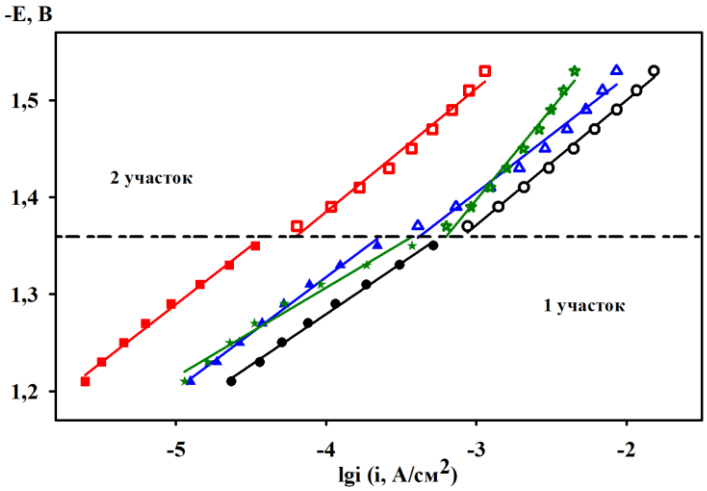


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые образцов $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ при 298 К в 1 М КОН:
● – V20, ■ – V40, ▲ – V60, ★ - V80
(1 участок – сплошная заливка; 2 участок – без заливки)

После регистрации спектров импеданса произвели оценку соответствия диапазонов потенциалов линейной области. Для этого были построены катодные поляризационные кривые (КПК) по данным импедансной спектроскопии (рис.1). Представленные графики подтверждают линейную зависимость тока от потенциала. Также было установлено наличие двух линейных участков на КПК (-1,21÷-1,35 В и -1,35÷-1,53 В), что может указывать на изменение кинетических параметров реакции или возможно даже механизма. Были рассчитаны коэффициенты уравнения Тафеля для оценки эффективности электродного материала в РВВ на каждом из линейных участков поляризационных кривых (**табл.1**). Для всех образцов, за исключением второй линейной области V80, значение угловых коэффициентов b_k обоих участков КПК находится в диапазоне 0,09-0,13 В, такие низкие значения b_k наблюдаются для металлов платиновой группы, обладающих высокой каталитической активностью в РВВ [5, 6].Так для платины в щелочном растворе значение углового коэффициента равно 0,10 В, для палладия 0,13 В [5]. Высокое значение углового коэффициента 0,19 В для сплава V80 можно связать с образованием слоев гидридов титана [7]. Величина коэффициента a_k, который связан с величиной перенапряжения выделения водорода ($\eta = a_k$ при i=1 А/см^2) напротив, существенно превышает значения металлов платиновой группы, что указывает на затруднение электрохимического процесса и снижение

Таблица 1 – Параметры катодного процесса для исследуемых образцов

Образец	Ест, В	1 участок		2 участок	
		a_k, В	b_k, В	a_k, В	b_k, В
V20	0,06	0,88	0,10	0,94	0,13
V40	0,14	1,07	0,12	1,08	0,13
V60	0,27	0,96	0,12	0,94	0,12
V80	0,29	0,86	0,09	1,14	0,19

эффективности данного электродного материала [8]. Рассчитанные значения коэффициентов переноса α для всех образцов составляют около 0,5, что указывает на симметрию катодных и анодных процессов [5].

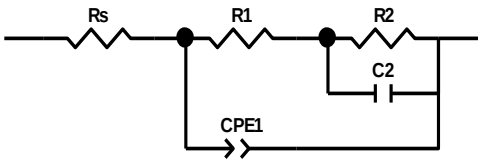


Рисунок 2 – Эквивалентная электрическая схема

Следующим этапом работы стал подбор эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) для анализа полученных спектров импеданса. Метод спектроскопии электрохимического импеданса позволяет определить множество параметров происходящей электрохимической реакции, например кинетику отдельных стадий, дефектность структуры электродов и прочее. Однако огромную сложность составляет подбор подходящей эквивалентной электрической схемы. Затруднение связано с тем, что выбирая схему с малым количеством элементов не всегда возможно рассчитать все необходимые параметры процесса. Усложнение схемы приводит к трудностям осуществления расчетов и анализа полученных результатов. Схема, представленная на рис.2, является классической схемой для описания РВВ [9-11]. В данную ЭЭС входят такие элементы, как сопротивление раствора (R_s), сопротивления электрохимического процесса (R_1 и R_2), емкость электрохимического процесса (C_2) и элемент постоянной фазы (CPE_1), который позволяет описать двойной электрический слой на неоднородных поверхностях.

С помощью ЭЭС были рассчитаны параметры электрохимического импеданса во всем диапазоне исследуемых потенциалов. Данные показали хорошую сходимость с экспериментальными значениями (величина $\chi 2$ в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$). По результатам проведенной обработки были построены зависимости параметров фарадеевского импеданса (X = R_1, R_2, C_2) от перенапряжения lgX-E, которые имеют линейный характер. На рис. 3 приведены зависимости для образца V60, разбитые по соответствующим участкам КПК.

По полученным зависимостям были рассчитаны наклоны $dlgR_1/dE$, $dlgR_2/dE$, $dlgC_2/dE$, (табл. 2). Из представленных результатов можно сделать вывод, что величина R_1 и C_2 для

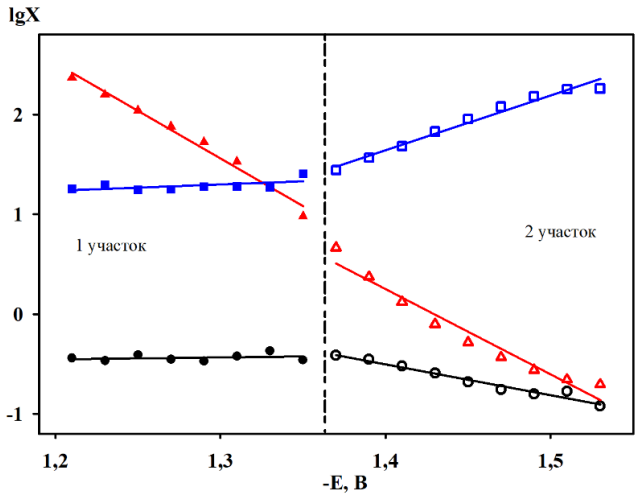


Рисунок 3 – Зависимость параметров фарадеевского импеданса (X = **R_1** – ●, **R_2** – ▲, **C_2** – ■) от потенциала для сплава V60(1 участок – сплошная заливка; 2 участок – без заливки)

первого участка практически не зависит от потенциала для всех исследуемых образцов, тогда как второй участок демонстрирует некоторое снижение R_1 и увеличение C_2 с ростом потенциала. Параметр R_2 существенно снижается с увеличением катодного потенциала для всех сплавов.

Таблица 2 – Зависимость параметров фарадеевского импеданса от потенциала

Образец	1 участок			2 участок		
	$dlgR_1/dE$, $В^{-1}$	$dlgR_2/dE$, $В^{-1}$	$dlgC_2/dE$, $В^{-1}$	$dlgR_1/dE$, $В^{-1}$	$dlgR_2/dE$, $В^{-1}$	$dlgC_2/dE$, $В^{-1}$
V20	0,83	10,48	-1,55	2,53	8,62	-3,37
V40	0,80	9,83	-0,89	2,85	8,44	-3,43
V60	-0,18	9,52	-0,63	3,09	8,55	-5,48
V80	1,89	12,05	-2,47	1,93	4,74	-3,23
Теоретические значения	8,47	25,40	-16,93	8,47	25,40	-16,93

Результаты, представленные в **табл. 2**, можно объяснить в рамках механизма разряд-электрохимическая десорбция, так как в этом случае либо $dlgR_2/dE > dlgR_1/dE$, либо $dlgR_2/dE = dlgR_1/dE$, но при этом уже $dlgC_2/dE \neq 0$ [12]. Рассчитаны теоретические значения для механизма Фольмера-Гейровского, где лимитирующей стадией является стадия Гейровского, для изотермы Ленгмюра и $\alpha_1=\alpha_2$ [12]. Механизм Фольмера-Гейровского выбран по ряду признаков: во-первых, для всех исследуемых образцов характерны высокие значения перенапряжения выделения водорода; во-вторых, угловой коэффициент b_k близок к 0,12 В; в-третьих, сравнительно малый наклон $dlgR_2/dE$. Однако указанные выше значения $dlgR_1/dE$, $dlgR_2/dE$ и $dlgC_2/dE$ существенно отличаются от теоретически полученных величин. Возможно, действуют некоторые факторы, приводящие к отклонениям от теоретических значений, например реакция абсорбции водорода или присутствие оксидной пленки на поверхности**.** Для учета данных процессов необходимо использование других ЭЭС, учитывающих присутствие пленок оксидов, абсорбции водорода и диффузии водорода в образце.

Список использованной литературы

1. Hu C.C., Weng C.Y. Hydrogen evolving activity on nickel-molybdenum deposits using experimental strategies // J. of Applied Electrochemistry. 2000. V.30. P.499-506.
2. Skryabina N.E. et al. Correlation between the hydrogen absorption properties and the vanadium concentration of Ti-V-Cr based alloy // Solid State Phenomena. 2017. V.257. P.165-172.
3. Kichigin, V.I., Shein, A.B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // Electrochemica Acta. 2016. V.201. P. 233.
4. Габов А.Л., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Fruchart D. Сорбционная способность сплавов системы $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ в условиях электролитического насыщения водородом // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т.22. №5. С. 509.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1975. 568 с.
6. Кулешов В.Н., Коровин Н.В., Кулешов Н.В., Удрис Е.Я., Бахин А.Н.. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды // Электрохимическая энергетика. 2012, Т.12. №2. С. 51-58.
7. Wilhelmsen W., Grande A.P. Electrochemical and SIMS studies of cathodically formed hydride layers on titanium // Electrochem. Acta. 1990. V. 35. №11-12. P. 1913-1917.
8. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М.: Химия. 1970. 264 с.
9. Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. №3. С. 326.
10. Harrington D.A., Conway B.E. ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory // Electrochim. Acta. 1987. V.32. P.1703-1712.
11. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // Electrochim. Acta. 2015. V.164. P. 260-266.
12. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 2014. V. 138. P. 325–333.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
COPPER ELECTRODEPOSITION FROM IONIC LIQUIDS

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

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

Аннотация. Исследовано электроосаждение меди на поверхность монокристаллического электрода Au(111) из раствора хлорида меди (I) в ионной жидкости, 1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид [BMP][DCA]. В работе использовались электрохимические методы, а также in situ сканирующая туннельная микроскопия и ex situ атомно-силовая микроскопия.

Введение

В настоящее время электроосаждению металлов из ионных жидкостей (ИЖ) уделяется большое внимание. ИЖ отличаются уникальными физико-химическими свойствами, такими как химическая, термическая и электрохимическая стабильность, нелетучесть, высокая ионная проводимость [1]. Поэтому ИЖ являются хорошей альтернативой для замены токсичных и экологически вредных водных растворов электролитов, используемых в настоящее время. Несмотря на значительный интерес к подобной альтернативе, фундаментальные знания о процессе электроосаждения металлов из ИЖ скудны. Начальные стадии электроосаждения меди из водных растворов (underpotential deposition, нуклеация и рост осадка) достаточно тщательно изучены [2], поэтому медь/ИЖ представляет собой хорошую модельную систему для изучения особенностей нуклеации и роста осадка меди в ИЖ. Растворимость солей меди, например, хлорида, варьируется от состава ИЖ (в особенности от типа аниона ИЖ). Так, CuCl слабо растворим в имидазолиевых ИЖ с анионом $[TFSI]^-$. Хорошая растворимость CuCl достигается в ИЖ на основе дицианамидного аниона $[DCA]^-$. Кроме того, обычно ИЖ с дицианамидным анионом обладают сравнительно низкой вязкостью [3].

В данной работе мы изучили особенности нуклеации меди из раствора 10 мМ CuCl в ИЖ [BMP][DCA] (1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид) на монокристаллическом электроде Au(111). С помощью in situ сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) мы визуализировали процесс нуклеации меди, в то время как ex situ атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволила нам охарактеризовать осадки, полученные в ходе длительной поляризации электрода при выбранных потенциалах осаждения.

Методическая часть

Перед экспериментом раствор ИЖ [BMP][DCA] (Solvionic, 99.5%) + 10 mM CuCl (Alfa Aesar, 99.999%) сушили путем отгонки воды в вакууме при повышенной температуре (60–80°C). Взвешивание реактивов и приготовление растворов осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере азота. Анализ методом ^{1}H ЯМР показал содержание воды менее 200 ppm в исходных ионных жидкостях, а также в растворах на основе этих ионных жидкостей и безводных солей металлов.

Измерения методом in situ сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) осуществляли с применением микроскопа Keysight 6500 (Keysight) и PicoSPM (Molecular Imaging) в стеклянной камере, заполненной аргоном. Жидкостную ячейку помещали поверх дискового монокристаллического электрода Au(111) (10 мм в диаметре и ~2 мм толщиной) с изолирующим кольцом; в качестве противоэлектрода и квазиэлектрода сравнения использовали Pt и Cu проволоку, соответственно. Иглы для измерений СТМ изготавливали из Pt/Ir проволоки (70:30%, диаметр 0.25 мм) и изолировали при помощи полиэтилена.

Измерения методом ex situ атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществляли с использованием атомного силового микроскопа Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме полуконтакта (tapping mode). Для каждого образца проводили измерения не менее чем на трех различных участках. Все данные СТМ и АСМ обрабатывали при помощи программного пакета WSxM [4].

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% HNO_3 с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q. Далее все части ячейки сушили при 105 ºС. 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 монокристалл Au(111), изготовленный по методу Клавилье [5]. Электроды 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

На Рис. 1 показаны ЦВА Au(111), полученные в растворе [BMP][DCA] + 10 мМ CuCl. В узком диапазоне потенциалов, от −0.6 до 0.1 В, ЦВА достаточно стабильна, и на ней имеется несколько небольших острых пиков, вероятно, соответствующих изменениям в адсорбционном слое. Термальная или электрохимически-индуцированная реконструкция Au(111) не наблюдалась во всем диапазоне потенциалов на in situ СТМ-изображениях (см., например, Рис. 2а). Отметим также, что острые пики исчезают по мере циклирования потенциала в узком диапазоне. Вероятно, это связано с разупорядочиванием адсорбционного слоя. При изменении потенциала с −0.20 В до –0.40 В на СТМ-изображении видно образование множества мелких островков с повышенным контрастом (Рис. 2а,б), что, вероятно, связано с изменениями в адсорбционном слое.

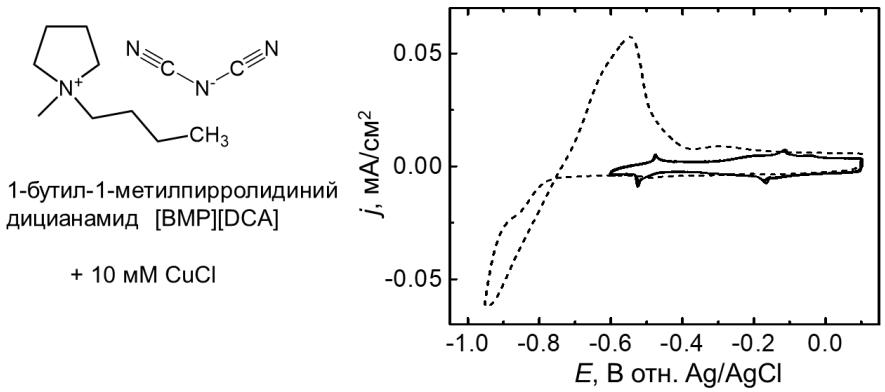


Рисунок 1 – ЦВА Au(111) в растворе 10 мМ CuCl в [BMP][DCA], полученные в разных диапазонах потенциалов, скорость развертки 10 мВ/с.

В широком диапазоне потенциалов (Рис. 1) отмечены катодная волна при потенциалах <−0.80 В и анодный пик приблизительно при −0.60 В. Как следует из сравнения с ЦВА ИЖ в отсутствие ионов металла, катодная волна связана с восстановлением ионов меди и образованием осадка, который растворяется на обратном скане. По данным in situ СТМ при −1.00 В на поверхности Au(111) образуется плотный слой мелкокристаллического осадка с размером зерен 10–15 нм (Рис. 2в). Осадок растворяется при смещении потенциала до –0.40

В (Рис. 2г). При осаждении при более отрицательном потенциале, −1.10 В, размер зерен уменьшается (Рис. 2д). После растворения осадка СТМ-изображение терасс Au(111) становится более шумным (Рис. 2г и 2е). Кроме того, если задать потенциал –0.80 В (близко к началу осаждения меди), то видно, как СТМ-изображение становится шумным, края террас становятся нечеткими, и даже обратное возвращение потенциала к −0.20 В не приводит к восстановлению прежней поверхности (Рис. 3). Возможной причиной наблюдаемых явлений является образование поверхностного сплава меди с золотом, который стабилен в более широком диапазоне потенциалов, чем медь. Еще одно объяснение заключается в образовании нерастворимых в ИЖ соединений с ионами меди (возможно, гидроксида меди в присутствии остаточной воды).

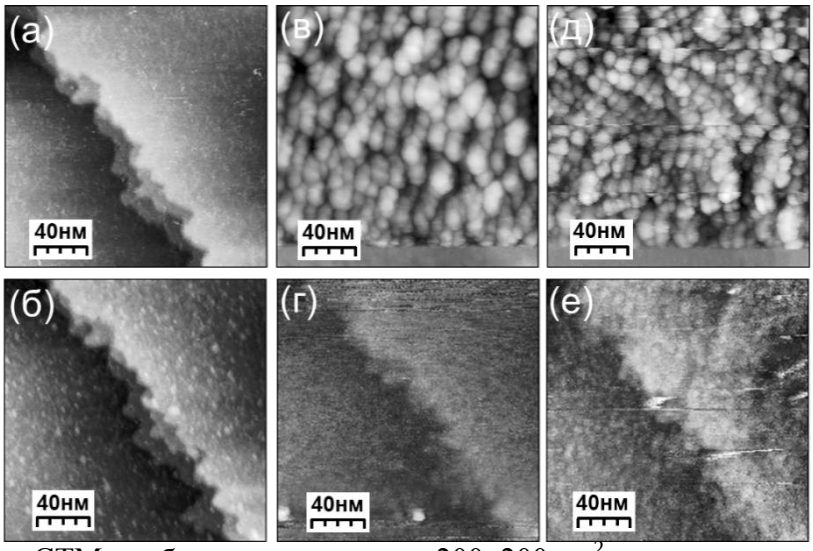


Рисунок 2 – In situ СТМ-изображение размером 200x200 нм^2 при потенциале (а) −0.20 В; (б) –0.40 В; (в) –1.00 В; (г) –0.40 В, (д) –1.10 В; (е) –0.40 В.

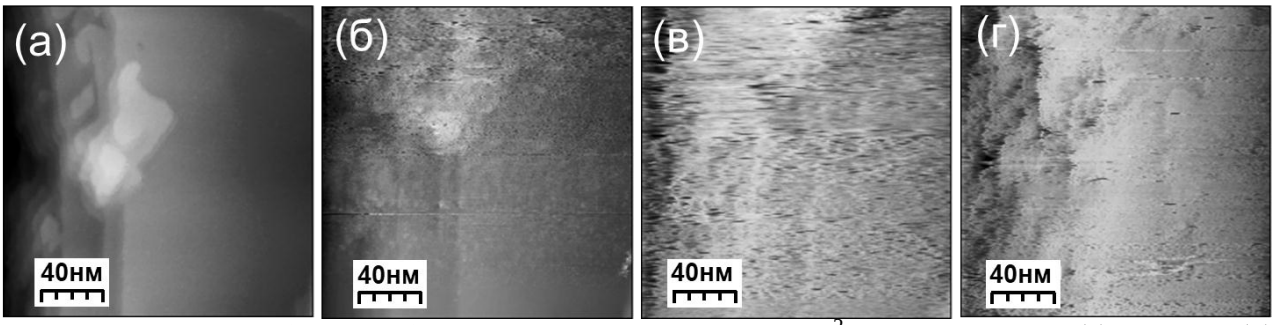


Рисунок 3 – In situ СТМ-изображение размером 200x200 нм^2 при потенциале (а) −0.30 В, (б) –0.80 В; (в) –0.80 В; (г) –0.20 В.

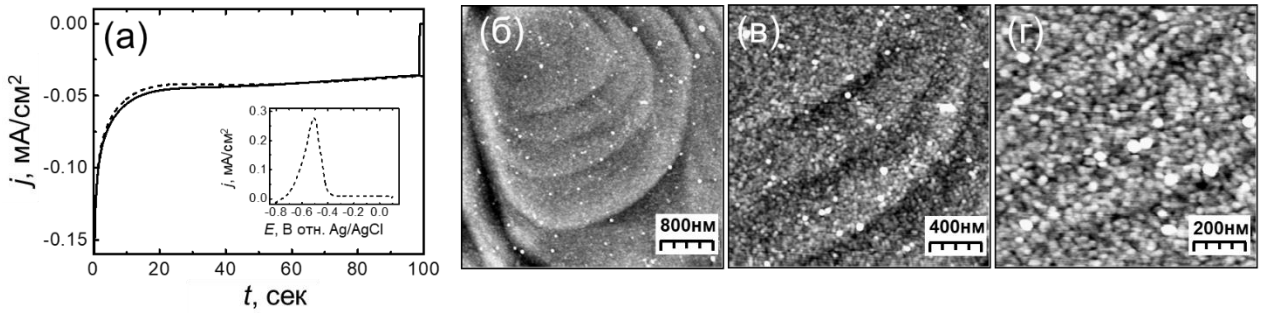


Рисунок 4 – (а) Потенциостатические транзиенты тока Au(111) в растворе 10 мМ CuCl в [BMP][DCA] при −0.88 В. На вставке вольтамперограмма растворения меди после 100 сек осаждения при −0.88 В (транзиент тока - пунктирная кривая), скорость развертки 10 мВ/с. (б-

г) Ex situ АСМ-изображения осадка, полученного при потенциале −0.88 В в течение 98 сек (транзиент тока – сплошная кривая на (а)).

Данные СТМ согласуются с ex situ результатами АСМ. Как видно из Рис. 4а, два потенциостатических транзиента тока при −0.88 В практически идентичны, что говорит о воспроизводимости измерений. На транзиентах отсутствует пик, характерный для роста отдельных кристаллитов, и форма транзиентов соответствует формированию сплошного осадка уже в первые секунды осаждения [6]. При растворении осадка, полученного потенциостатически, на вольтамперограмме также наблюдается анодный пик (вставка на Рис. 1а). АСМ-изображения в полном согласии с СТМ демонстрируют сплошной относительно гладкий осадок, состоящий из мелких кристаллитов (Рис. 4б-г).

Суммируя результаты по осаждению меди, отметим, что на Au(111) зарождение осадка происходит на нереконструированной поверхности в результате одноэлектронного восстановления Cu(I) (обратимая реакция $Cu^{2+} + e^{-} \leftrightarrow Cu^{+}$ имеет место при существенно более положительных потенциалах). Получаемый осадок состоит из множества мелких кристаллитов и является сплошным даже при низких перенапряжениях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00602) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список используемой литературы

1. M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, Chem. Rev., 114 (2014) 2978-3036.
2. A.I. Danilov, E. B. Molodkina, A. V. Rudnev, Y. M. Polukarov and J. M. Feliu, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032-5043.
3. P.J. Carvalho, T. Regueira, L.M.N.B.F. Santos, J. Fernandez, J.A.P. Coutinho, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 645e652.
4. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705-013708.
5. J. Clavilier, in Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications, ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 231-248.
6. E. B. Molodkina, M. R. Ehrenburg, P. Broekmann and A. V. Rudnev, Electrochim. Acta, 299 (2019) 320-329.

УДК 620.193

БИОСТАТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИМ БАКТЕРИЯМ
BIOSTATIC ACTION OF SOME INHIBITORS IN RELATION SULFATE-REDUCING BACTERIA

Цыганкова Л.Е., Костякова А.А., Альшика Н.
L.E. Tsygankova, A.A. Kostyakova, N. Alshikha

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)
G.R. Derzhavin Tambov State University (Tambov, Russia)

Аннотация. Оценено влияние ингибиторов производства ЗАО «АМДОР» в концентрации 25 –200 мг/л на функционирование сульфатредуцирующих бактерий в среде Постгейта. Показано, что ингибиторы оказывают бактериостатическое влияние, замедляя рост числа клеток и процессы жизнедеятельности СРБ в течение всего цикла их развития.
Ключевые слова: ингибитор, биостат, сульфатредуцирующие бактерии, численность, жизнедеятельность.
Abstract. The effect of inhibitors produced by ZAO AMDOR at a concentration of 25 - 200 mg /L for the functioning of sulfate-reducing bacteria in Postgate environment is estimated. It has been shown that inhibitors have a bacteriostatic effect by slowing the growth of cell number and the life processes of SRB throughout the entire cycle of their development.
Keywords: inhibitor, biostat, sulfate-reducing bacteria, quantity, vital activity.

Введение

Согласно [1], развитие и жизненная активность микроорганизмов проходят через несколько фаз: инкубационный период (лаг-фаза), экспоненциальная, стационарная и фаза отмирания (рис. 1). В экспоненциальной фазе наблюдается наиболее интенсивное образование числа клеток и продуктов жизненной активности. В стационарной фазе эти компоненты стабилизируются. В фазе отмирания уменьшается число жизнеспособных клеток.

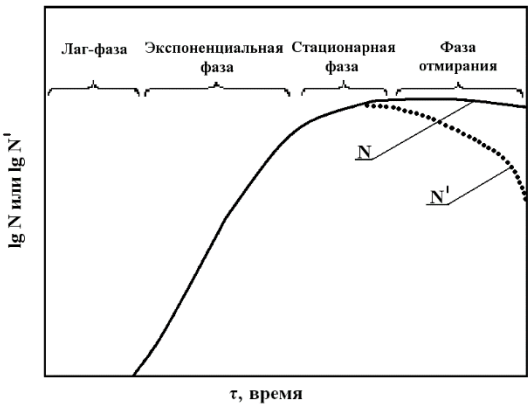


Рисунок 1 – Кривая роста одноклеточных микроорганизмов во времени. N – общее число клеток; N' – число жизнеспособных клеток [1].

Сульфатредуцирующие бактерии способны ускорять коррозионные процессы металлов в морской воде, но основной и наиболее значительный вред они приносят при протекании подземной коррозии трубопроводов, нефте- и газодобывающего, нефтеперерабатывающего оборудования [2]. Влияние СРБ на коррозию металлов происходит как за счет формирования агрессивных веществ (таких, как сероводород), так и в результате прямого воздействия на скорость коррозионного процесса. Поэтому к ингибиторам сероводородной коррозии металлов предъявляются требования подавлять численность и жизненную активность СРБ. Идеальным сочетанием свойств у них являются бактерицидные и ингибирующие сероводородную коррозию, так как продуктом жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий является сероводород. Они делятся на два типа:

- биоциды - уничтожают микроорганизмы;
- биостаты - снижают рост и процессы жизнедеятельности.

Целью данной работы является исследование воздействия ряда ингибиторов сероводородной коррозии на функционирование сульфатредуцирующих бактерий.

Методика эксперимента

В качестве биологических объектов использовали культуру СРБ рода *Desulfomicrobium*, полученную в Интституте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Исследования проводились в среде Постгейта [3], обеспечивающей основные потребности используемой группы микроорганизмов, следующего состава, г/л: NH_4Cl - 1,0; K_2HPO_4 - 0,5; $MgSO_4$ - $7H_2O$ - 2,0; $CaSO_4$ - 1; лактат Ca – 2,6, Na_2S – 0,2; $FeSO_4$ (5%-й раствор в 1%-й HCl) - 0,5; Na_2CO_3 – 2.

Среду стерилизовали при 121°C (τ = 45 мин.), после чего охлаждали до 35°C, инокулировали чистой культурой из расчета 10^6 живых клеток СРБ на 100 мл раствора, разливали по герметичным емкостям и помещали в воздушный термостат специальной конструкции (32°C), где выдерживали в течение 168 ч до завершения жизненного цикла микроорганизмов [4].

В растворы вводились добавки ингибиторов (25 - 200 мг/л), которые растворяются при комнатной температуре. Ежедневно определяли численность микроорганизмов и концентрацию биогенного сероводорода методом обратного йодометрического титрования. Для подсчета СРБ использовали камеру Горяева и микроскоп Motic DM 111.

Коэффициент подавления числа клеток СРБ исследуемыми композициями рассчитывался из соотношения:

$$N = 100 \cdot (n_0 - n_{инг}) / n_0,$$

где n_0 и $n_{инг}$ – численность микроорганизмов соответственно в контроле и в присутствии ингибитора.

Эффективность действия ингибиторов определялась и из величины степени подавления ими жизнедеятельности микроорганизмов:

$$S,\% = 100[(C_0\text{-}C_{инг})/C_0)], \quad ,$$

где C_0 и C_i – концентрация биогенного сероводорода соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора. $S > 0$ – подавление жизнедеятельности, $S < 0$ – стимулирование, $S = 0$ – отсутствие эффекта.

В качестве ингибиторов коррозии исследованы:
АМДОР ИК-31, представляющий собой продукт конденсации жирных кислот и полиэтиленполиаминов в спиртово-углеводородном растворителе; АМДОР ИК-31 ТН – продукт конденсации жирных и нафтеновых кислот и триэтилентетрамина в спиртово-углеводородном растворителе. ИНКОРГАЗ-111 – продукт конденсации жирных кислот таллового масла и полиаминов в солевой форме в водно-спиртовом растворителе. (Составы предоставлены разработчиком - ЗАО «АМДОР». Г. Санкт-Петербург).

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены данные по влиянию ингибитора АМДОР ИК-31 ТН на рост числа клеток СРБ во времени. Видно, что экспоненциальная фаза роста числа клеток, как в отсутствие, так и в присутствии ингибитора, начинается на первые сутки. Причем уже в первые сутки число клеток бактерий практически одно и то же при всех концентрациях ингибитора, но меньше, чем в неингибированном растворе. При всех концентрациях ингибитора продолжительность фаз развития микроорганизмов практически остается такой же, как и в отсутствие ингибитора. Однако численность бактерий снижается тем в большей степени, чем выше концентрация ингибитора. Фаза отмирания, как в отсутствие добавки ингибитора, так и при всех его концентрациях, начинается на четвертые сутки и продолжается до 7-х суток.

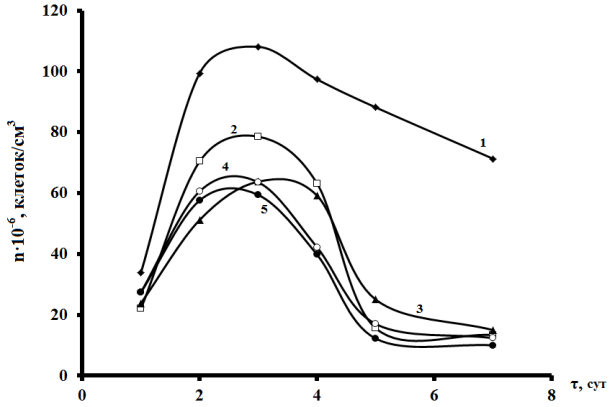


Рисунок 2 – Рост числа клеток (n) СРБ в питательной среде Постгейта во времени в отсутствие (1) и в присутствии ингибитора АМДОР ИК-31ТН, мг/л: 2 – 25, 3 - 50, 4 – 100, 5 -200.

На 5-7 сутки при концентрации ингибитора 25, 100 и 200 мг/л наблюдается минимальное количество клеток, мало различающееся при разных концентрациях ингибитора АМДОР ИК-31ТН. Несколько иная картина изменения числа клеток во времени наблюдается в присутствии ингибитора АМДОР ИК-31. При концентрациях ингибитора 100 и 200 мг/л фаза отмирания начинается на 3-и сутки и продолжается до 7-х суток. На 7-е сутки наблюдается минимальное количество жизнеспособных организмов, практически одинаковое при этих количествах ингибитора АМДОР ИК-31 и лишь незначительно меньше, чем при двух меньших концентрациях ингибитора. А концентраций 25 и 50 мг/л АМДОР ИК-31 недостаточно для того, чтобы обеспечить монотонное уменьшение численности микроорганизмов во времени в течение всего 7-мисуточного периода, как это наблюдается при более высоких концентрациях ингибитора.

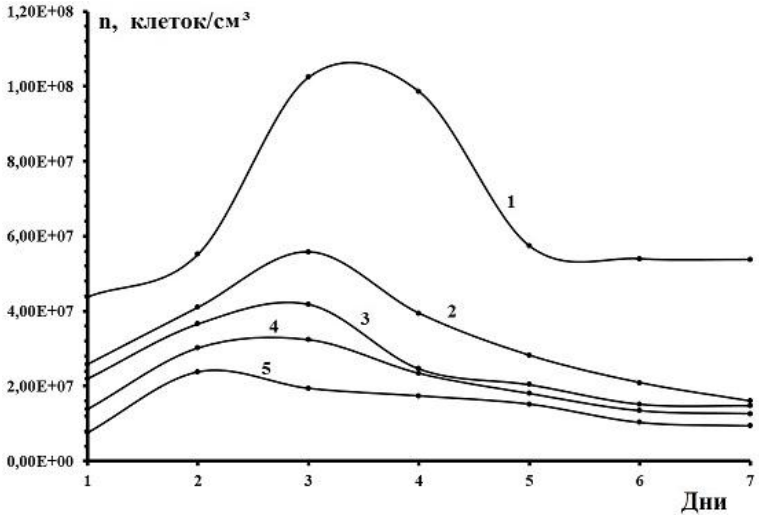


Рисунок 3 – Рост числа клеток (n) СРБ в питательной среде Постгейта во времени в отсутствие (1) и в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ-111, мг/л: 2 – 25, 3 - 50, 4 – 100, 5 -200.

Влияние ингибитора ИНКОРГАЗ-111 на рост числа клеток бактерий во времени аналогично ингибитору АМДОР ИК-31 ТН (Рис. 3). Минимальное количество клеток на 7-е сутки примерно одинаковое в присутствии обоих ингибиторов.

Проанализируем влияние ингибиторов на продуцирование бактериями биогенного сероводорода и сопоставим с их влиянием на количество бактериальных клеток. На рис. 4 приведено влияние ингибиторов АМДОР ИК-31ТН и АМДОР ИК-31на процесс сульфатредукции бактериями в питательной среде Постгейта.

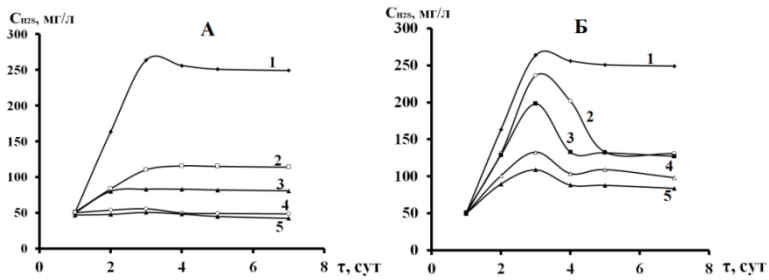


Рисунок 4 – Процесс сульфатредукции бактериями в отсутствие (1) и в присутствии ингибиторов АМДОР ИК-31ТН (А) и АМДОР ИК-31(Б), мг/л: 2 – 25, 3 - 50, 4 – 100, 5 -200.

Как видно, в отсутствие ингибитора в среде наиболее активно продуцирование сероводорода протекает в фазе экспоненциального роста числа бактериальных клеток. В стадии отмирания процесс стабилизирован на 5-7 сутки. Количество биогенного сероводорода достигает примерно 250 мг/л. В присутствии 25 мг/л ингибитора процесс

сульфатредукции резко заторможен и, начиная с 3-их суток, стабилизирован (110 мг/л H_2S). По сравнению с фоновым раствором продуцирование сероводорода на 3-и сутки уменьшается на 58%. Одновременно при этом количество бактериальных клеток снижается на 27% (рис. 2).

Увеличение концентрации ингибитора до 50 мг/л, приводит к еще большему замедлению сульфатредукции, укорачиванию продолжительности экспоненциальной фазы и стабилизации, начиная со 2-х суток (80 мг/л H_2S). При концентрации ингибитора 100 и 200 мг/л фаза экспоненциального роста вообще отсутствует, процесс сульфатредукции сохраняется постоянным в течение всего 7-мисуточного цикла и характеризуется минимальной выработкой биогенного сероводорода в количестве 45-48 мг/л. Сопоставление влияния ингибитора АМДОР ИК-31ТН на численность бактериальных клеток и процесс сульфат редукции свидетельствует о том, что продуцирование биогенного сероводорода снижается, в основном, за счет влияния на функциональную способность клеток продуцировать сероводород. Однако полностью процесс сульфатредукции ингибитор не останавливает.

Совсем другая картина влияния ингибитора АМДОР ИК-31 на процесс сульфатредукции бактериями в питательной среде Постгейта. В присутствии ингибитора АМДОР ИК-31 в первые сутки количество биогенного сероводорода практически одно и то же в отсутствие и при наличии его любой концентрации. Кривые изменения концентрации биогенного сероводорода во времени в присутствии 25 и 50 мг/л ингибитора аналогичны кривой в фоновом растворе, соответствуя экспоненциальной фазе развития, продолжающейся до 3-х суток, но характеризуются меньшим количеством сероводорода и более резким спадом на 4 и 5 сутки. На 5-7 сутки вырабатывается одно и то же количество H_2S (127-133 мг/л). Увеличение концентрации ингибитора до 100 и 200 мг/л приводит к значительно меньшему росту количества сероводорода на 3-и сутки, чем при меньших концентрациях ингибитора, и стабилизации его количества на 4-7 сутки (88 и 83 мг/л H_2S соответственно). Как видно, ингибитор АМДОР ИК-31менее эффективно влияет на снижение продуцирования сероводорода исследуемыми бактериями.

Сопоставление влияния ингибитора на численность бактерий и продуцирование ими сероводорода свидетельствует о том, что снижение количества биогенного сероводорода в присутствии ингибиторов не согласуется с их влиянием на изменение численности бактерий. И АМДОР ИК-31, как и АМДОР ИК-31ТН, не останавливает процесс сульфатредукции полностью, т.е. препятствуя размножению СРБ в питательной среде, не могут полностью прекратить процессы их метаболизма.

Ингибитор ИНКОРГАЗ-111 еще менее эффективен в подавлении процесса сульфатредукции бактериями, чем АМДОР ИК-31.

Рассчитанные величины степени подавления ингибиторами численности клеток СРБ N и степени подавления жизнедеятельности S бактериальных клеток при $C_{инг}$=100 мг/л приведены в таблице. Видно, что для АМДОР ИК-31ТН S превышает N, а для АМДОР ИК-31эти величины более-менее соизмеримы.

Таблица. Величины степени подавления ингибиторами численности N и жизнедеятельности S бактериальных клеток в питательной среде Постгейта

$C_{инг}$, мг/л	τ, сутки	АМДОР ИК-31		АМДОР ИК-31 ТН	
		N, %	S, %	N, %	S, %
100	1	-	1	19	7
	2	43	38	39	71
	3	67	50	41	81
	4	69	59	57	81
	5	79	57	81	82
	7	85	61	83	83

Ингибитор АМДОР ИК-31 ТН эффективно подавляет рост численности но особенно эффективно на 5-7 сутки их развития. Причем влияние концентраций ингибитора 100 и 200 мг/л близко. Еще более эффективно подавляется этим ингибитором продуцирование сероводорода бактериями. В этом случае влияние ингибитора в концентрации 100 и 200 мг/л практически совпадает и продуцирование сероводорода остается на самом низком уровне в течение всего 7-мидневного цикла развития бактерий.

Ингибитор АМДОР ИК-31 менее эффективен в подавлении численности бактерий в течение 2-4 суток при концентрации 25 и 50 мг/л. И лишь в присутствии 100 и 200 мг/л наблюдается монотонное снижение численности бактерий, начиная со вторых суток и до конца их цикла развития. На 7-е сутки достигается минимальное количество бактерий, близкое при всех концентрациях ингибитора. Процесс сульфатредукции затормаживается данным ингибитором менее эффективно, чем ингибитором АМДОР ИК-31ТН, особенно при двух минимальных концентрациях. И только при концентрациях 100 и 200 мг/л показатели сульфатредукции близки между собой в течение всего цикла развития бактерий. Однако самые низкие величины концентрации биогенного сероводорода (83 мг/л на 5-7 сутки при концентрации ингибитора 200 мг/л) почти в 2 раза превышают показатели, соответствующие присутствию ингибитора АМДОР ИК-31ТН в соответствующей концентрации.

Видимо, использование нафтеновых кислот при синтезе ингибитора АМДОР ИК-31ТН способствует более эффективному влиянию ингибитора на ферментативные системы клеток СРБ, непосредственно ответственные за сульфатредукцию.

Ингибитор ИНКОРГАЗ-111 значительно менее эффективно затормаживает продуцирование сероводорода, чем АМДОР ИК-31.

Таким образом, основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о бактериостатическом влиянии ингибиторов, снижающих рост числа клеток и процессы жизнедеятельности СРБ.

Список используемой литературы

1. Роуз Э. Химическая микробиология. М.: Мир, 1971. 175 с.
2. Защита от коррозии, старения, биоповреждения. Справочник. // Под ред. А.А.Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. Т1. 688 с.
3. J.R. Postgate. The sulphate reducing bacteria, 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
4. L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich , M.N. Esina , T.N. Nazina, E.V. Dubinskaya. Inhibitory and bactericidal action of the biocorrosion agents «INCORGAS» and «AMDOR». Bioelectrochemistry 97 (2014) 154–161. DOI 10.1016/j.bioelechem.2013.09.009

References

1. E. Roze, Chemical Microbiology. Moscow: Mir, 1971. 175 p.
2. Protection against corrosion, aging, biological damage. Reference book. Ed. by A.A. Gerasimenko. M.: Mashinostroenie, 1987. V.1. 688 p.
3. J.R. Postgate. The sulphate reducing bacteria, 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
4. L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich , M.N. Esina , T.N. Nazina, E.V. Dubinskaya. Inhibitory and bactericidal action of the biocorrosion agents «INCORGAS» and «AMDOR». Bioelectrochemistry 97 (2014) 154–161. DOI 10.1016/j.bioelechem.2013.09.009

УДК 544.654.2

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ СЛОЕВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ PT(111) ИЗ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРА СОСТАВА ХОЛИНХЛОРИД/МОЧЕВИНА (1:2)
FORMATION OF TWO-DIMENSIONAL LAYERS DURING DEPOSITION OF COPPER ON A SINGLE CRYSTAL SURFACE PT (111) FROM A DEEP EUTECTIC SOLUTION OF CHOLINCHLORIDE/UREA COMPOSITION (1:2)

Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б.
M.R. Ehrenburg, E.B. Molodkina

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

Аннтоация. Продемонстрирована возможность электроосаждения меди из растворов соли двухвалентной меди на монокристаллические электроды Pt(111) из глубокого эвтектического раствора состава холинхлорид/мочевина (1:2) в потенциостатическом режиме. Показано, что осаждение при небольших перенапряжениях протекает по механизму Франка-ван дер Мерве, т.е. на поверхности образуются двумерные слои.

Введение

Известно, что ионные жидкости (ИЖ) – эффективные растворители, и их применение в электрохимических процессах непрерывно расширяется. Один из типов ИЖ – так называемые глубокие эвтектические растворители (DES), которые получают смешиванием донора водородных связей и четвертичных аммониевых солей. Такие системы экологичны и относительно дешевы. Они прекрасно сольватируют ионы металлов, поэтому их применение в процессах электроосаждения вызывает огромный интерес. Работ по электроосаждению различных металлов на различные материалы подложек довольно много, однако начальные стадии такого электроосаждения и само влияние поверхностной структуры подложек до сих пор практически не изучено. В нашей работе было исследовано осаждение меди на монокристаллическую поверхность платины из DES, состоящего из смеси мочевины и холинхлорида (2:1 мол.).

Методическая часть

Перед экспериментом холинхлорид и сульфат меди дополнительно сушили путем нагревания на воздухе при повышенной температуре (80–100°C). Мочевину (GR, Merck) использовали без дополнительной очистки. Взвешивание реактивов и приготовление растворов осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

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% HNO_3 с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q. Далее все части ячейки сушили при 105 ºC. Ячейку собирали в горячем состоянии и заполняли 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 монокристалл Pt(111), изготовленный по методу Клавилье [5]. Электроды 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.

Измерения методом ex situ атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществляли с использованием атомного силового микроскопа Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме полуконтакта (tapping mode). Для каждого образца проводили измерения не менее чем на трех различных участках. Все данные СТМ и АСМ обрабатывали при помощи программного пакета WSxM [4].

Результаты

Вольтамперометрические эксперименты на электродах Pt(111) в контакте с эвтектической смесью мочевины и холинхлорида показали наличие на циклической кольтамперограмме ряда характерных пиков, отвечающих различных процессам, протекающим на поверхности электродов (Рис. 1а): пара пиков, соответствующая формированию (IIIc, IVc) и растворению фазового осадка (IIIa), переходы между одновалентной и двухвалентной медью (Ia и Ic). На фоне этих высоких пиков отмечены небольшие пики (IIa и IIc), которые предположительно соответствуют осаждению меди при недонапряжении (Cu UPD). Как видно из АСМ-изображения осадка, полученного в результате обрыва развертки при –0.65 В (Рис. 1б), на поверхности формируется более или менее плоский, фактически двумерный осадок.

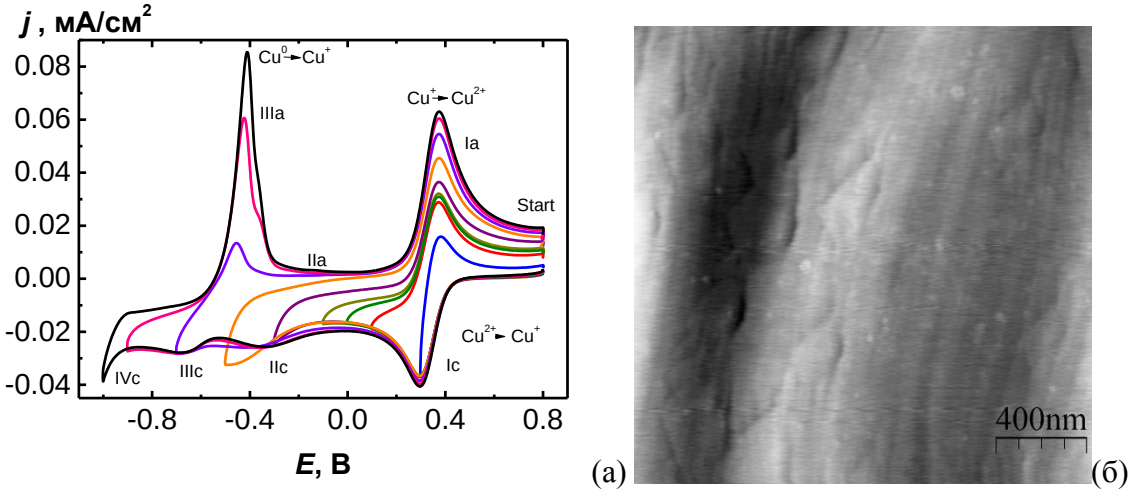


Рисунок 1 – (*а*) ЦВА Pt(111) в растворе эвтектической смеси холинхлорида и мочевины (1:2 мол.), содержащей 20 мМ $CuSO_4$. Скорость развертки 10 мВ/с. (*б*) АСМ-изображения поверхности медного осадка на поверхности Pt(111), полученного при обрыве развертки потенциала при –0.65 В.

Механизм осаждения меди также изучен с использованием хроноамперометрии. Показано, что соответствующие транзиенты тока (Рис. 2а) представляют собой ниспадающие кривые, что характерно для быстрого обеднения приэлектродного слоя либо двумерного осаждения (механизм Франка-ван дер Мерве). На Рис. 2б показаны кривые растворения полученных осадков; видно, что пик растворения одиночный, но также заметно и небольшое плечо в той же области, что и пик IIa на Рис. 1а. При растворения осадка медь переходит в раствор в форме Cu^+, а затем, при более высоких потенциалах, уже способна переходить в форме Cu^{2+}. Как следует из АСМ-изображения (Рис. 2в), полученного при том же потенциале, что и на (Рис. 1б), но после выдержки в течение 100 с, на поверхности практически отсутствуют трехмерные кристаллиты. В то же время, вдоль террас формируются небольшие, до некоторой степени ограненные островки, высота которых не

превышает 1–1.5 нм, что говорит о формировании эпитаксиального двумерного осадка меди на платине.

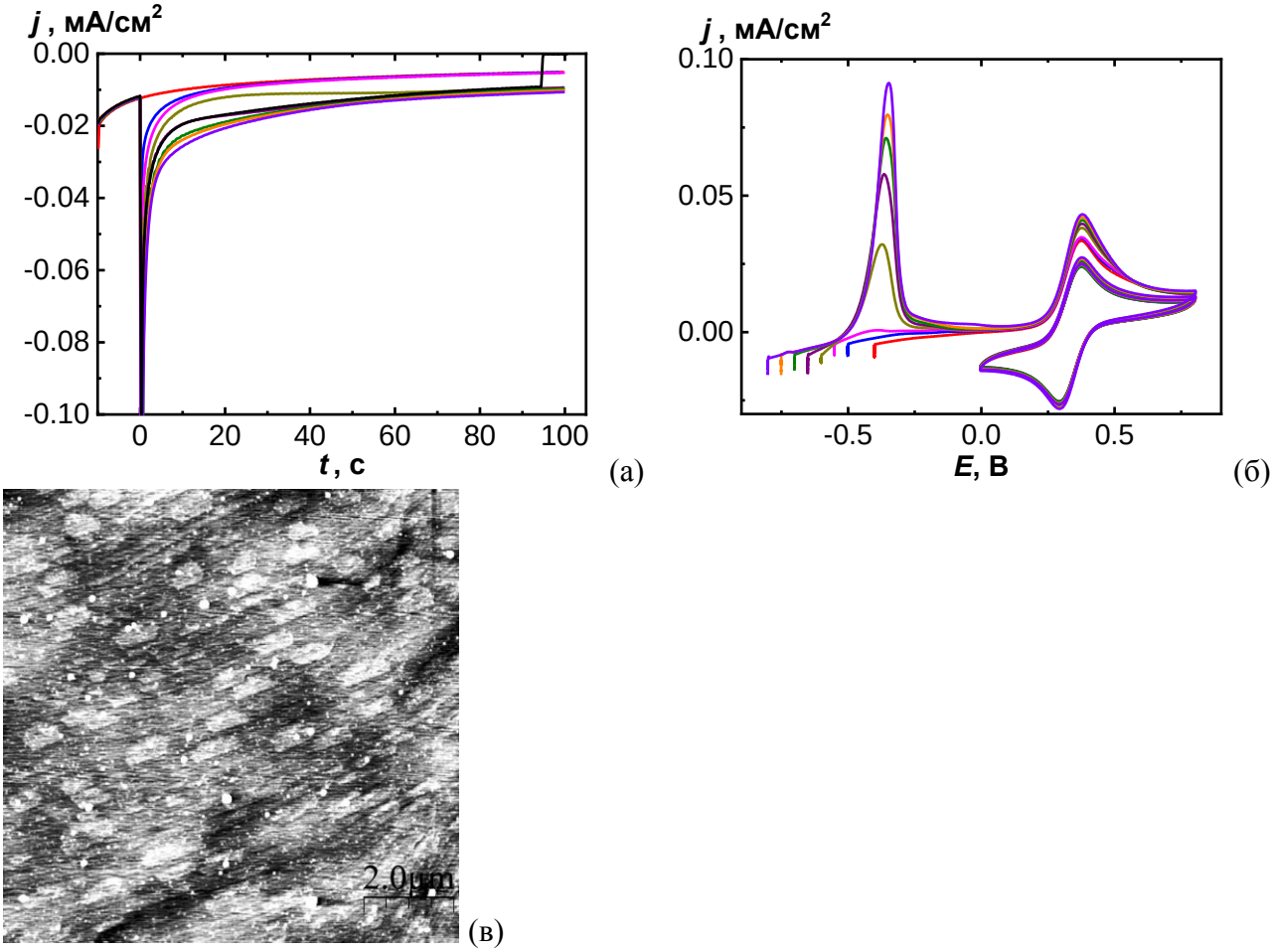


Рисунок 2 – (*а*) Транзиенты тока при различных перенапряжениях и соответствующие ЦВА растворения осадка меди (*б*) на Pt(111) в растворе эвтектической смеси холинхлорида и мочевины (1:2 мол.), содержащей 20 мМ $CuSO_4$. Длительность осаждения 100 с. Скорость развертки 10 мВ/с; (*в*) АСМ-изображение поверхности медного осадка на Pt(111), полученного после выдержки при –0.65 В в течение 100 с.

Для получения более плотного осадка медь также осаждали из раствора, содержащего более высокую концентрацию соли, 0.1 М $CuSO_4$. В этом случае измерения проводили при повышенной температуре, 40°С. В этом случае, как видно из транзиентов осаждения, падение тока на кривых, отвечающее двумерному росту и быстрому обеднению приэлектродного слоя, при более высоком перенапряжении сменяется ростом и появлением минимума, характерного для трехмерного осаждения. На соответствующих кривых растворения осадка наблюдается постепенное смещение пика растворения в сторону более положительных потенциалов, что говорит о стабилизации осадка. На транзиенте осаждения при еще более высоком перенапряжении наблюдается раздвоение минимума, свидетельствующее о наличии, как минимум, двух типов осадка на поверхности. Видно, что первый минимум присутствует при меньших перенапряжениях, тогда как второй появляется именно при более высоких перенапряжениях. На АСМ–изображениях такого осадка (потенциал осаждения –0.51 В, см. Рис. 3г) видно, что осадок представляет собой квазидвумерный слой, состоящий из мелких кристаллитов, на поверхности которого начинается зарождение отдельных трехмерных кристаллитов. Отмеченная выше стабилизация осадка, вероятно, связана с зарастанием отверстий в квазидвумерном слое, что затрудняет его растворение.

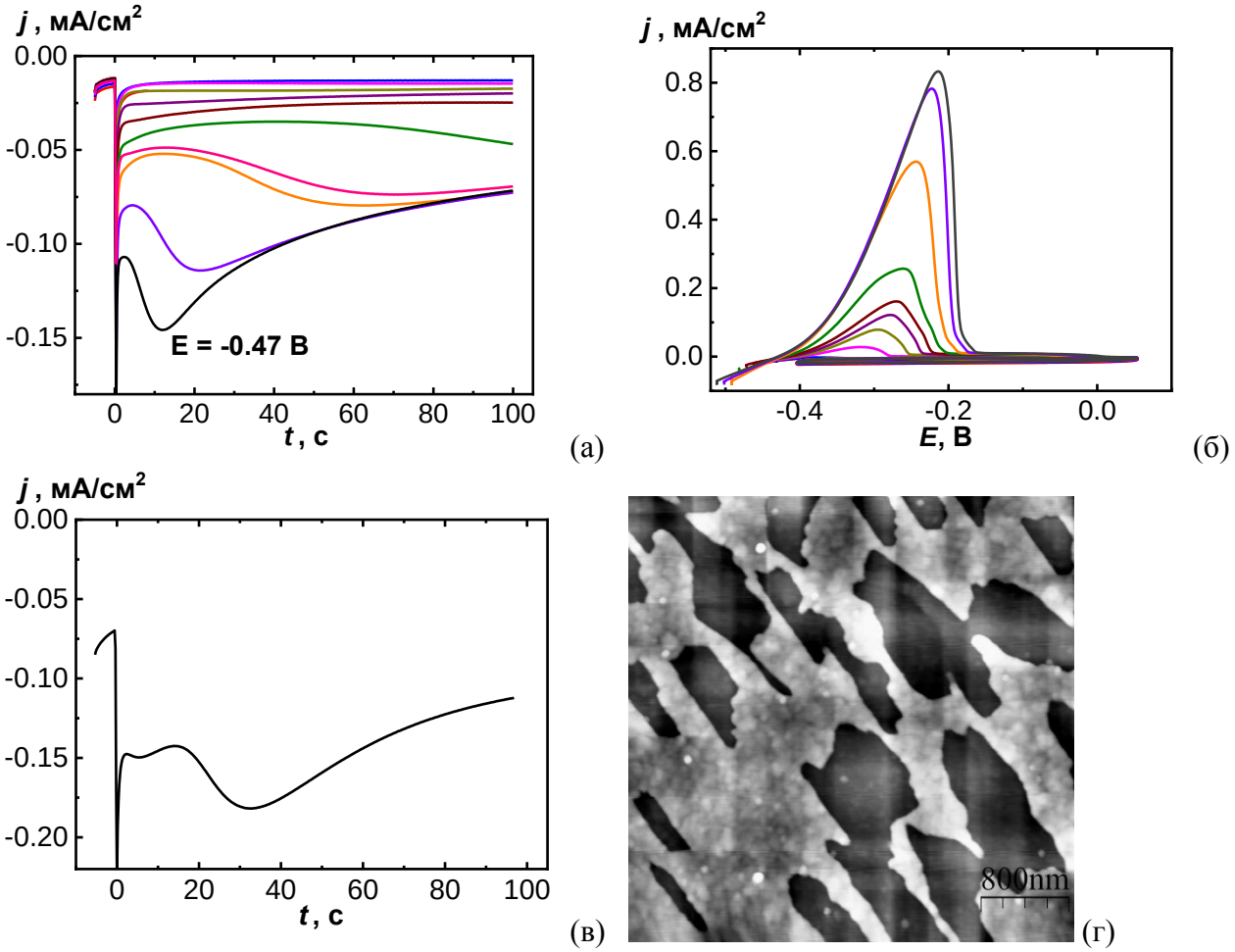


Рисунок 3 – (*а*) Транзиенты тока при различных перенапряжениях и соответствующие ЦВА растворения осадка меди (*б*) на Pt(111) в растворе эвтектической смеси холинхлорида и мочевины (1:2 мол.), содержащей 100 мМ $CuSO_4$. Длительность осаждения 100 с. T = 40°C. Скорость развертки 10 мВ/с. Транзиент осаждения (*в*) и АСМ-изображение (*г*) поверхности медного осадка на Pt(111), полученного после выдержки при –0.51 В в течение 100 с.

Список используемой литературы

1. Clavilier J. // Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental, and Applications. Ed. A. Wieckowski, N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1999. P. 231.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
CHROMIUM ELECTRODEPOSITION FROM IONIC LIQUIDS

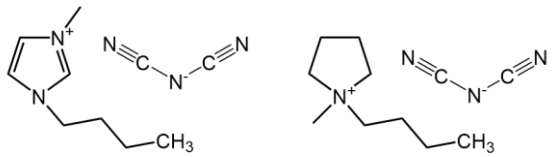
Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б., Руднев А.В.
M.R. Ehrenburg, E.B. Molodkina, A.V. Rudnev

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

Аннотация. Исследовано электроосаждение Cr на поверхность монокристаллического электрода Au(111) из растворов солей Cr(II) и Cr(III) в ионных жидкостях. Начальные стадии электроосаждения Cr визуализированы с помощью in situ сканирующей туннельной микроскопии. Кроме того, осадки хрома, полученные в потенциостатическом или потенциодинамическом режимах, были проанализированы с помощью ex situ методов атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обсуждены особенности электроосаждения хрома на золоте из растворов на основе ионных жидкостей.

Введение

Электроосаждение Cr имеет большое практическое значение. Однако осаждение из водных растворов солей Cr(III) сопровождается интенсивным выделением водорода и отличается низким выходом по току. Поэтому большой интерес представляет применение альтернативных электролитов хромирования, лишенных указанных недостатков. Такой альтернативной средой для осаждения металлов могут быть стабильные на воздухе и в присутствии воды органические ионные жидкости (ИЖ) [1]. ИЖ отличаются хорошей собственной ионной проводимостью, нелетучестью, высокой термической стабильностью, а также широким электрохимическим окном потенциалов, что обусловило большой интерес к изучению ИЖ в качестве электролитов электроосаждения. Тем не менее, фундаментальное понимание процессов электроосаждения в ИЖ до сих пор отсутствует. Настоящее исследование сосредоточено на изучении электроосаждения Cr на монокристаллическом электроде Au(111) из растворов Cr(III) и Cr(II) в ИЖ, содержащих в качестве аниона дицианамид (дицианамидные ИЖ) (Рис. 1). В работе использованы растворы солей хрома как низкой концентрации, 10 мМ (в условиях сильных диффузионных ограничений), так и высокой, 250 мМ. В работе применяли стандартные электрохимические методы в сочетании с in situ и ex situ сканирующей зондовой микроскопией (СТМ и АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС).



1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид ([BMIm][DCA])

1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид ([BMP][DCA])

Рисунок 1 – Использованные в работе ИЖ.

Методическая часть

Особое внимание было уделено чистоте ИЖ. В работе были использованы наиболее чистые доступные ИЖ и соли. Перед экспериментом и для приготовления растворов ИЖ дополнительно сушили путем отгонки воды в вакууме при повышенной температуре (60–80°C) в присутствии молекулярных сит с пористостью 0.3 нм. Молекулярные сита предварительно промывали этанолом и водой, а затем активировали нагреванием в течение 10-14 дней при температуре 120°C. Для приготовления растворов солей хрома использовали $CrCl_2$ (Sigma–Aldrich, 99.99%), $CrCl_3$ (Alfa Aesar, 99.9%) и $CrCl_3*6H_2O$ (Alfa Aesar, 99.998%). Взвешивание реактивов и приготовление растворов осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере азота. Анализ методом ^{1}H ЯМР показал содержание воды менее 200 ppm в

исходных ионных жидкостях, а также в растворах на основе этих ионных жидкостей и безводных солей металлов. Растворы, приготовленные из $CrCl_3*6H_2O$, не подвергались сушке и содержали высокую концентрацию воды (~1.5 М).

Измерения методом in situ сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) осуществляли с применением микроскопа PicoSPM (Molecular Imaging) в стеклянной камере, заполненной аргоном. Жидкостную ячейку помещали поверх дискового монокристаллического электрода Au(111) (10 мм в диаметре и ~2 мм толщиной) с изолирующим кольцом; в качестве противоэлектрода и квази-электрода сравнения использовали Pt проволоку. Иглы для измерений СТМ изготавливали из Pt/Ir проволоки (75:25%, диаметр 0.25 мм) и изолировали при помощи полиэтилена. Измерения методом ex situ атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществляли с использованием атомного силового микроскопа Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме полуконтакта (tapping mode). Для каждого образца проводили измерения не менее чем на трех различных участках. Все данные СТМ и АСМ обрабатывали при помощи программного пакета WSxM [2].

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% HNO_3 с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q. Далее все части ячейки сушили при 105 ºС. 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 либо Pt проволоку (квази-электрод сравнения), либо герметичный Ag/AgCl электрод сравнения (Edaq). До измерений сквозь ИЖ продували аргон, во время измерений аргон продували над раствором. Для работы использовали монокристалл Au(111), изготовленный по методу Клавилье [3]. Электроды 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, а также при помощи потенциостата PGSTAT 30 (Autolab, Нидерланды) согласно специально составленным программам изменения потенциала.

Исследования методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили ex situ. Для анализа качественного состава поверхностных слоев был применен прибор OMICRON ESCA+. Давление в камере анализатора не превышало $8\cdot10^{-10}$ мБар. Источником излучения служил Al-анод (энергия излучения 1486.6 эВ и мощность 252 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Для учета зарядки образцов положение РФЭ-пиков стандартизировали по пику C1s углеводородных примесей из атмосферы, энергия связи $E_{св}$ которого была принята равной 285.0 эВ.

Результаты

Поскольку соединения Cr(II) нестабильны и окисляются в присутствии кислорода и воды, при приготовлении раствора 10 мМ $CrCl_2$ в [BMP][DCA], переносе его в ячейку для эксперимента и при проведении эксперимента необходимо исключить контакт раствора с воздухом. На Рис. 2а,б показаны ЦВА Au(111), полученные в растворе [BMP][DCA] + 10 мМ $CrCl_2$. В узком диапазоне потенциалов, от -0.6 до 0.1 В, ЦВА достаточно стабильна, и на ней имеется несколько маленьких пиков, вероятно, соответствующих изменениям в адсорбционном слое и образованию/снятию √3x22-реконструкции. √3x22-реконструкция Au(111) стабильна при потенциале -0.80 В и четко визуализирована нами в СТМ (Рис. 2в). Возможность наблюдения реконструкции с помощью in situ СТМ указывает на то, что на поверхности еще нет осадка или адатомов хрома.

Для данной концентрации Cr(II) на ЦВА в широком диапазоне потенциалов (Рис. 2а) не было отмечено четко выраженных пиков осаждения и растворения хрома. Высокие катодные токи при потенциалах отрицательнее −2.40 В по большей части соответствуют катодному

восстановлению катионов $[BMP]^+$. В первом цикле для свежеотожженного электрода Au(111) наблюдается катодная волна при потенциалах отрицательнее –0.7 В. Как следует из сравнения с ЦВА ИЖ в отсутствие ионов металла, эта волна связана с восстановлением ионов хрома. По данным in situ СТМ при –1.20 В на поверхности Au(111) все еще отсутствует осадок и четко видна реконструкция (Рис. 2г). При смещении потенциала до −1.55 В на поверхности электрода постепенно формируются островки высотой около 0.3 нм, причем сначала они возникают вдоль ступеней и в "уголках" реконструированной структуры (Рис. 2д). При дальнейшем снижении потенциала поверхность постепенно покрывается осадком. Слой осадка при −1.60 В по-прежнему остается атомарной высоты (Рис. 2е). И только при −1.65 В толщина осадка начинает расти (около 1 нм в верхней части изображения на Рис. 2ж). При –1.70 В осадок становится компактным (Рис. 2з). После смещения потенциала в область более положительных значений осадок растворяется. На СТМ-изображении заметно, что структура поверхности Au(111) существенно изменилась: появились протравленные области, и поверхность стала более дефектной (Рис. 2и, глубокая впадина на изображении, возможно, появилась в результате травления золота или касания СТМ-иглы).

После длительного осаждения Cr (500 сек при –2.30 В) ex situ АСМ анализ демонстрирует зернистый осадок (Рис. 3а,б). Образец также был проанализирован с помощью РФЭС, которая показала наличие металлического хрома (Рис. 3в). Наличие сигналов Cr^{3+}, вероятно, связано с окислением осадка, поскольку перед РФЭС–анализом он находился в контакте с воздухом в течение длительного времени (более 24 часов).

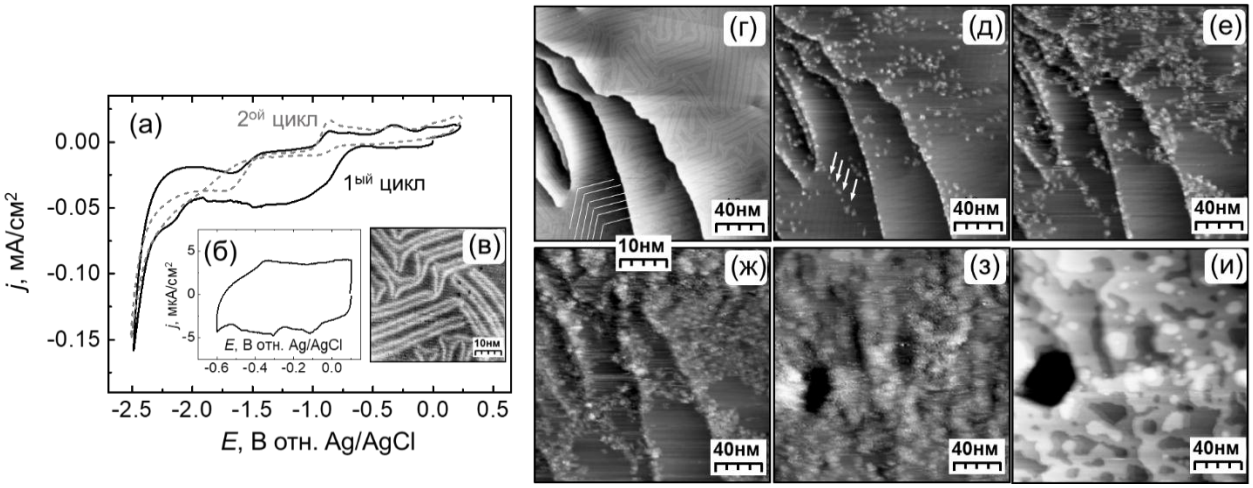


Рисунок 2 – (а, б) ЦВА Au(111) в растворе 10 мМ $CrCl_2$ в [BMP][DCA], полученные в разных диапазонах потенциалов: первый (сплошная линия) и второй (пунктирная линия) циклы. (в) In situ СТМ-изображение размером 50x50 $нм^2$ при потенциале −0.80 В. (г-и) Серия in situ СТМ-изображений, полученных последовательно при потенциалах (г) –1.20 В; (д) –1.55 В; (е) –1.60 В, (ж) –1.65 В; (з) –1.70 В; (и) –1.00 В; рис. 2и получен после растворения осадка Cr.

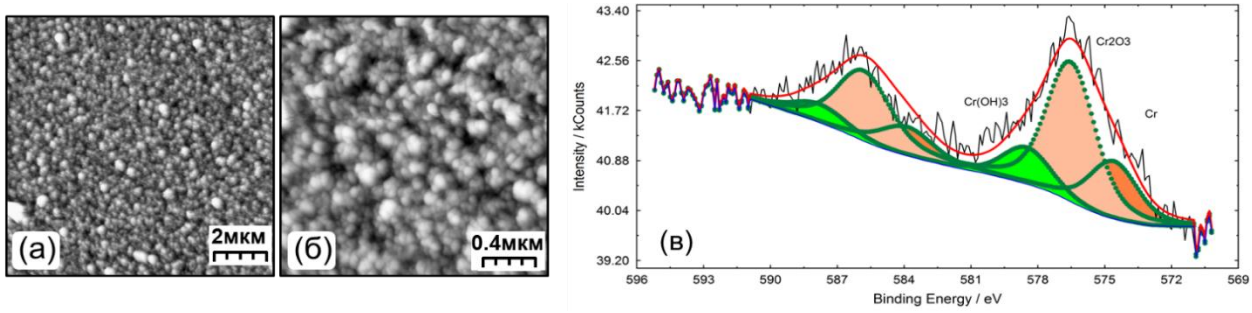


Рисунок 3 – Ex situ (а,б) АСМ-изображения и (в) РФЭС-спектр $Cr2p_{/3}$ осадка Cr на золотом электроде, полученного осаждением из 10 мМ $CrCl_2$ в [BMP][DCA] при –2.3 В в течение 500 с.

Изучение осаждения хрома из раствора трехвалентной соли проводили с использованием двух концентраций $CrCl_3$: 10 и 250 мМ. Для раствора 10 мМ использовали безводную соль. Для высококонцентрированного раствора использовали гексагидрат $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; таким образом, приготовленный раствор содержал около 1.5 М воды. Раствор 10 мМ $CrCl_3$ готовили в двух ИЖ, [BMP][DCA] и [BMIm][DCA]. Однако экспериментальные данные показали отсутствие принципиальных отличий для растворов на основе различных ИЖ, что говорит о незначительной роли катиона ИЖ при осаждении Cr из раствора Cr^{3+}.

На ЦВА Au(111) на катодном скане наблюдается повышение катодного тока при потенциалах отрицательнее −1.0 В (Рис. 4а). Мы приписываем эти токи восстановлению Cr^{3+}, которое, возможно, происходит в две стадии, до Cr^{2+} и далее до Cr^0. При поляризации Au(111) при −1.75 В в течение 500 с (Рис. 4б) АСМ показывает всего лишь наличие небольших кристаллитов на дефектах поверхности (Рис. 4в,г).

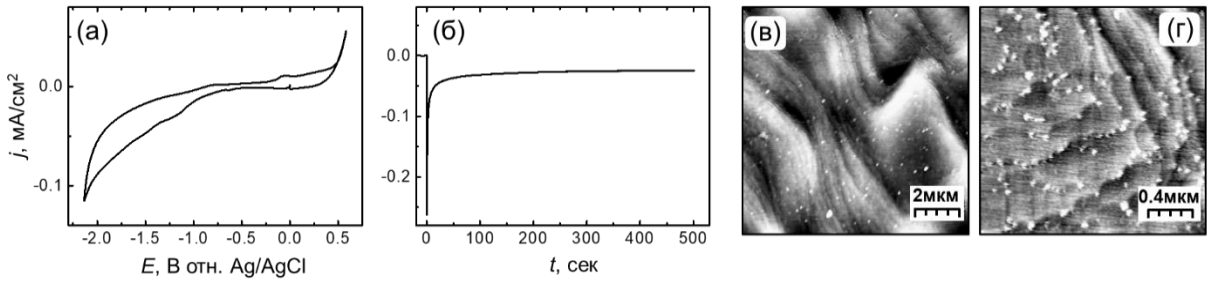


Рисунок 4 – (а) Первый цикл ЦВА Au(111) в растворе 10 мМ $CrCl_3$ в [BMP][DCA]. (б) Потенциостатический транзиент тока при −1.75 В. (в,г) Ex situ АСМ-изображения осадка, полученного при потенциале −1.75 В в течение 500 сек.

Одной из причин, почему образуется так мало осадка, может быть низкая концентрация соли хрома (10 мМ) в растворе. Поэтому были проведены дополнительные измерения в растворе с высокой концентрацией Cr^{3+}. Был приготовлен раствор 250 мМ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в [BMP][DCA] (содержание воды ~1.5 М).

На ЦВА, полученных в растворе 250 мМ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в [BMP][DCA] (Рис. 5а), наблюдается катодная волна или пик при потенциалах отрицательнее −0.8 В для Au(111). В последующих циклах катодные токи снижаются. Волна может соответствовать как осаждению хрома и восстановлению Cr^{3+} до Cr^{2+}, так и восстановлению воды, которая содержится в данном растворе (около 1.5 М воды). Анализ АСМ поверхности Au(111) после поляризации электрода при −0.8 В в течение 500 с вновь обнаруживает лишь незначительное количество осадка (Рис. 5б).

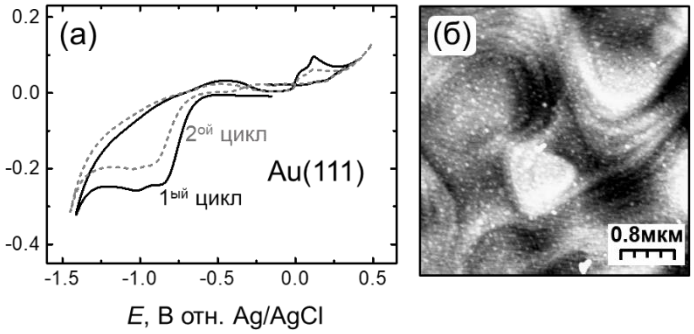


Рисунок 5 – (а) ЦВА Au(111) в растворе 250 мМ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в [BMP][DCA]: первый (сплошная линия) и второй (штриховая линия) циклы. (б) Ex situ АСМ-изображение осадка, полученного при −1.10 В, 500 сек.

Суммируя результаты по хрому, отметим, что на Au(111) зарождение осадка происходит на реконструированной поверхности (по-крайней мере, в низкоконцентрированном растворе)

на ступенях либо в уголках «елочной» √3x22-реконструкции. При более высокой концентрации соли хрома (250 мМ) мы не наблюдали существенного увеличения количества осадка. Данные АСМ, а также тот факт, что на ЦВА отсутствует четко выраженный пик растворения хрома, вероятно, указывают на то, что может иметь место травление хрома непосредственно в процессе его осаждения. Растворение хрома может, в том числе, происходить в результате химической реакции конпропорционирования при условии, что в растворе имеются ионы Cr^{3+}. Кроме того, осадок хрома может стравливаться вместе с поверхностью золота.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00602) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список используемой литературы

1. A.P. Abbott, I. Dalrymple, F. Endres, D.R. Macfarlane, in: Electrodeposition from Ionic Liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
2. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705-013708.
3. J. Clavilier, in Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications, ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 231-248.

УДК 541.183
ББК 24.23

ПАРАМЕТРЫ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ D-МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ
THE PARAMETERS OF THE DIFFERENTIAL CAPACITY CURVES FOR D-METALS IN NEUTRAL ORGANIC SOLUTIONS

Попова А.А.
A.A. Popova

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

Аннотация: Исследованы параметры кривых дифференциальной емкости d-металлов в нейтральных органических средах
Ключевые слова: переходные металлы, адсорбция, дифференциальная емкость, анодная поляризация, органические среды.
Abstract: the parameters of the differential capacity curves for d-metals in neutral organic solutions are investigated.
Keywords: d-metals, adsorption, differential capacity, anodic polarization, organic solutions.

Исследование емкости электрода и ее изменения в двойном электрическом слое на границе металла с раствором имеет определяющее значение для установления механизмов формирования новой фазы при анодной поляризации на переходных металлах, включающих хемосорбционные, электрохимические и диффузионные процессы [1-3].

Дифференциальная емкость межфазной границы зависит от потенциала поляризации электрода, природы растворителя и металла. Анализ экспериментальных *C,E* – кривых, полученных на переходных металлах IV-V групп Периодической системы в нейтральных спиртовых и апротонных перхлоратных растворах при анодной поляризации, показывает, что зависимости *C,E* имеют минимум в области критического потенциала перехода поляризуемой системы в устойчивое пассивное состояние [4,5].

Минимальное значение емкости соответствует потенциалу максимальной адсорбции растворителя на поверхности электрода и смещается в область отрицательных потенциалов с увеличением адсорбционной способности спирта в ряду насыщенных спиртов метанол-бутанол, с переходом от пропиленкарбоната к ацетонитрилу и с увеличением порядкового номера металла в подгруппе.

Исследовали зависимость поверхности (*E, θ, C*) от адсорбционных параметров.

Для описания адсорбционных процессов на границе раздела электрод/раствор использовали теорию адсорбции А.Н.Фрумкина с привлечением модели Алексеева-Попова-Колотыркина [6-9].

Установлено, что вид полученной поверхности определяется параметром межмолекулярного взаимодействия *a*, $C_{\theta=0}$, зависящими от природы растворителя. Параметр *a*, величина которого задается квадратичным или кубическим многочленом, определяет количество, высоту и ширину пиков.

Расчет элементов электродного импеданса в системе Me, Ox / L показал, что границе раздела соответствует эквивалентная электрохимическая схема, содержащих два параллельных конденсатора с емкостями C_1 и C_2 (R_1, $R_2 \neq 0$). Емкость C_1 отвечает емкости ДЭС, не связанной с адсорбцией растворителя или его фрагментов на поверхности электрода и определяющейся активным растворением исследуемых металлов в неводных растворах электролитов, C_2 – адсорбционная емкость ДЭС.

Включение в эквивалентную схему электрохимического процесса в системе Me, Ox / L адсорбционных емкости и сопротивления C_2 и R_2 повышает коэффициент корреляции расчета элементов эквивалентных схем до 0,999 [10].

Сопротивление R_2 уменьшается с переходом от метанола к бутанолу, емкость C_2 – увеличивается. Зависимость адсорбционных параметров от природы растворителя, обнаруженная для всех исследованных металлов, требует анализа характера взаимодействия поверхности электрода с раствором в предположении о значительной роли адсорбционных процессов в достижении пассивного состояния металлов в органических растворах электролитов.

Электропроводность пленок σ линейно увеличивается с ростом абсолютной величины константы Тафта σ* в ряду метанол-бутанол, что также характеризует непосредственное участие растворителя в формировании поверхностного пассивирующего слоя. Образование структур, обеспечивающих перенос заряда, доказывает наличие зависимости σ от электронного строения металла – σ уменьшается при переходе по подгруппе Периодической системы.

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 $F(C_{кр},E) \leq F(C_{кр},E_{кр}) \leq F(C,E_{кр})$, так как $(C_{кр},E_{кр}) = \min_{C\in X}(C,E_{кр})$ и могут быть найдены значения C, при которых $E_{кр}, q(C_{кр}) = 0,\ q(C_{кр}) \leq 0$ [9].

Список использованной литературы

1. Попова А.А. Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах// А.А. Попова.- Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2006. -184 с.

2. 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.

3. Попова А.А. Кинетика и механизм анодного поведения титана и циркония в перхлоратных неводных средах// Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 30-36.

4. 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.

5. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Анализ адсорбционных параметров и кривых дифференциальной емкости некоторых переходных металлов в растворах насыщенных спиртов// Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.

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. 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.

8. 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.

9. Попова А.А. Расчет параметров кривых дифференциальной емкости d-металлов в нейтральных органических средах// В сб.: Материалы VIII Всерос. конф. с межд. участием, посв. 100-летию ВГУ «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН2018). 2018. С.158-160.

10. 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. Материалы VII Всероссийской конференции. 2015. С. 119-120.

УДК 620.193

ОБ АДСОРБЦИОННОЙ ПАССИВАЦИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОД ПЛЕНКОЙ МАСЛЯНОЙ КОМПОЗИЦИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ABOUT ADSORPTION PASSIVATION OF CARBON STEEL UNDER THE FILM OF AN OIL COMPOSITION UNDER ELECTRODE POLARIZATION CONDITIONS

Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Курьято Н.А.
L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.V. Dorokhov, N.A. Kur'yato

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина (Россия, г. Тамбов)
G.R. Derzhavin Tambov State University (Tambov, Russia)

Аннотация. Проведены три цикла поляризация стального электрода, покрытого пленкой композиции на основе пентадекана, содержащей 10% эмульгина, из катодной области в анодную и обратно в 0,5 М растворе NaCl с добавкой 100 мг/л карбоната аммония или сульфида аммония. При этом на поляризационных кривых возникают участки независимости тока от потенциала ограниченной протяженности в катодной и анодной областях, примыкающих к потенциалу коррозии, что интерпретировано как пассивация в результате адсорбции ПАВ на поверхности стали из масляной композиции.
Ключевые слова: пассивация, сталь, адсорбция, ПАВ, масляная композиция, поляризация
Abstract. Three cycles of polarization of a steel electrode covered with a film of pentadecane-based composition containing 10% emulgine from the cathode to the anodic region and back in 0,5 MNaCl solution with the addition of 100 mg /L of ammonium carbonate or ammonium sulfide were carried out. At the same time, the sections of current independence from the potential of limited extent in the cathodic and anodic ranges adjacent to the corrosion potential appear on the polarization curves, that is interpreted as passivation as a result of the adsorption of surfactants on the steel surface from the oil composition.
Keywords: passivation, steel, adsorption, surfactant, oil composition, polarisation

Введение

В [1] обнаружено, что при нанесении на поверхность стального (Ст3) электрода защитной композиции на базе чистого н – пентадекана, содержащего 10 мас. % аминов гидрированных кислот таллового масла, и последующей его поляризации в 0,5 М NaCl из катодной области (от Е = - 0,5 В) в анодную наблюдается интервал с $i_j \neq f(E)$ протяженностью ≈ 0,15 В. Внутри него находится потенциал коррозии. Это явление интерпретировано за счет сорбции на металле молекул ингибирующих ПАВ, так что молекулы аминов или продуктов их протонирования, тормозят как катодную, так и анодную реакции. Смена направления поляризации приводит к значительному сужению рассматриваемой области и возникновению петли гистерезиса. Подобное циклирование проведено 5 раз с предварительной выдержкой в повторных циклах при Е = - 0,5 В от 5 до 45 мин. С увеличением продолжительности выдержки при катодном потенциале Е = - 0,5 В, который отрицательней $E_{кор}$ на 0,18 – 0,2 В, возрастает протяженность области Е, характеризующейся независимостью скорости электродной реакции от потенциала электрода. Эта область потенциалов наблюдается и при замене ПАВ или фонового растворителя-основы защитной композиции. Например, использовались составы на основе н-пентадекана и 10 мас. % гексадециламина ($C_{16}H_{33}NH_2$), н-декана и $C_{16}H_{33}NH_2$. Во всех случаях наблюдались качественно подобные результаты. Наличие подобной картины объяснено пассивацией углеродистой стали адсорбированными молекулами ПАВ, входящими в состав защитной масляной пленки.

Ранее подобные явления наблюдались в работе [2] как результат адсорбции на железе фенилантранилата (ФАН, $NaOOCC_6H_4NH_2C_6H_5$). Дальнейшие исследования такой «безоксидной» защиты железа подтвердили возможность адсорбционной пассивации анионами ФАН [3, 4]. Сочетание антиокислительных и пассивирующих свойств по отношению к железу в нейтральных водных средах солей алифатических карбоновых кислот впервые было показано на примере олеата натрия (ОЛН, $C_{17}H_{33}COONa$) [4, 5]. Закономерности адсорбционной пассивации железа анионами кислот различной природы

обобщены в [6].

Особенность наблюдаемого в [1] явления заключается в том, что пассивация углеродистой стали имеет место не только в анодной, но и в катодной области. В последнем случае имеется в виду резкое торможение катодной реакции восстановления молекулярного кислорода. Другая особенность явления в том, что сталь пассивируется в результате адсорбции не анионов, а незаряженных частиц (алифатических аминов), которые адсорбируются не из объема раствора, а из масляной пленки.

Целью данного исследования является оценка влияния присутствия в газовой фазе аммиака, сероводорода и углекислого газа на возникновение пассивации стали под пленкой масляной композиции с ПАВ в растворе NaCl.

Методика эксперимента

Поляризационные измерения проводили в 0,5 М растворе NaCl в трехэлектродной ячейке с разделенным шлифом катодным и анодным пространством (потенциодинамический режим 0,66 мВ/с, потенциостат IPC-Pro (производство ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН), атмосфера – воздух, комнатная температура).

Присутствие в воздухе аммиака и углекислого газа сопровождается их растворением в жидкости с образованием соли карбоната аммония, а в присутствии аммиака и сероводорода – сульфида аммония. Поэтому в раствор NaCl вводили добавки этих солей.

В качестве защитной композиции использовали состав на базе алкана н-$C_{15}H_{32}$, содержащий 10 мас. % эмульгина. Эмульгин представляет собой гомологическую смесь высших первичных алифатических аминов фракции C_{10}–C_{18} – кубовые остатки производства соответствующих нормализованных фракций.

В первом цикле поляризации рабочий электрод (Ст 3), армированный в оправку из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином, покрытый пленкой масляной композиции, погружали в раствор, задавали потенциал –0,5 В и поляризовали в анодном направлении до получения активного участка анодной поляризационной кривой. Далее, не извлекая электрод из раствора, его поляризовали в обратном направлении до -0,5 В. Затем выдерживали при этом потенциале (in situ) заданное время (от 5 до 15 мин в различных опытах) и повторяли (до 3-х раз) циклирование поляризации.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее [7] в присутствии на поверхности стального электрода пленки масляной композиции на основе пентадекана н-$C_{15}H_{32}$ и амина $C_{16}H_{33}NH_2$ в результате циклирования поляризации в 0,5 М растворе NaCl были получены зависимости, приведенные на рис. 1.

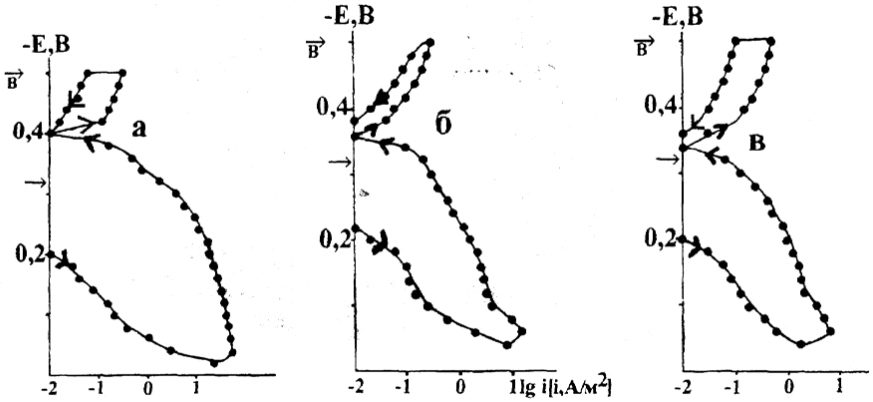


Рисунок 1 – Поляризационная кривая прямого (из катодной области) и обратного хода, полученная на стали Ст3, покрытой пленкой на основе н-$C_{15}H_{32}$, содержащего 10 масс. % $C_{16}H_{33}NH_2$ в 0,5 М растворе NaCl. Время выдержки электрода при Е = -0,5 В в условиях повторного циклирования – 1 час [7].

Видно, что при прямой поляризации из катодной области в анодную наблюдается широкий участок с отсутствием зависимости скорости процесса от потенциала, причем потенциал коррозии находится внутри этого участка. Смена направления поляризации обусловливает широкую петлю гистерезиса и отсутствие участка $i_j \neq f(E)$. Объясняется такая картина адсорбцией молекул ПАВ на поверхности стали при потенциале -0,5 В, что обусловливает торможение электрохимических процессов в наблюдаемой области потенциалов при прямой поляризации. При обратном ходе поляризации из анодной области в катодную указанная область независимости скорости процессов от потенциала не наблюдается, что объясняется десорбцией молекул ПАВ при анодных потенциалах.

Циклирование поляризации в присутствии на стальном электроде пленки масляной композиции с эмульгином в растворе NaCl, содержащем 100 мг/л карбоната аммония, имитирующего присутсвие в газовой фазе аммиака и углекислого газа, привело к результатам, показанным на рис. 2.

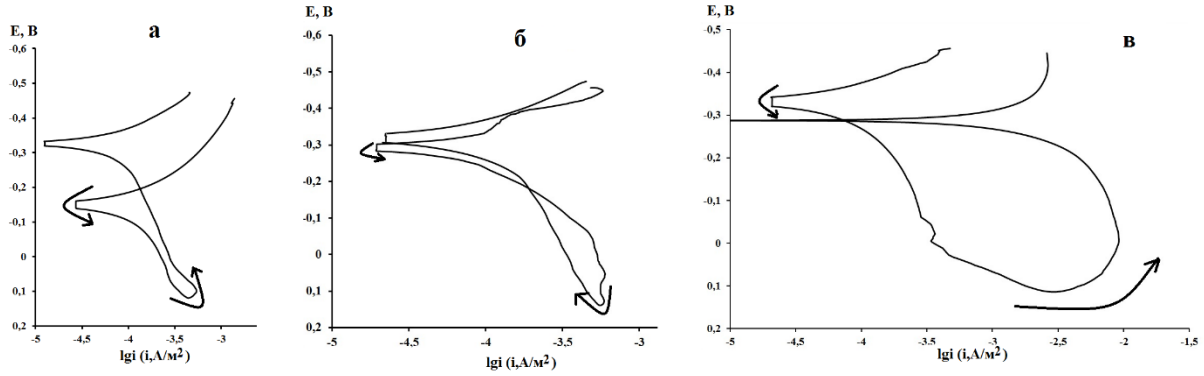


Рисунок 2 – Поляризационные кривые прямого (из катодной области) и обратного хода, полученные на стали Ст3, покрытой пленкой на основе н-$C_{15}H_{32}$, содержащего 10 масс. % эмульгина, в растворе 0,5 М NaCl + 100 мг/л $(NH_4)_2CO_3$.Время выдержки электрода при Е = -0,5 В в условиях повторного циклирования – 5 и 15 мин. Стрелкой показано направление поляризации.

Из рис. 2 следует, что в первом цикле при прямом ходе поляризации появляется узкий участок независимости плотности тока от потенциала протяженностью 0,02 В в области анодных потенциалов, при обратном ходе наблюдается петля гистерезиса и еще более узкий участок независимости скорости процесса от Е появляется уже в катодной области. При втором цикле поляризации после 5-минутной выдержки электрода при Е=-0,5 В при прямом ходе появляется такой же участок протяженностью 0,02 В независимости тока от потенциала в катодной области, а при обратном ходе возникает петля гистерезиса и наблюдается участок $i_j \neq f(E)$ чуть большей протяженности практически в той же катодной области, что и при прямом ходе поляризации. После 15-минутной выдержки при Е=-0,5 В участок независимости тока от потенциала появляется при прямом ходе поляризации в той же катодной области и отсутствует при обратном. $E_{кор}$ = -0,25 В.

При дублировании эксперимента (Рис.3) со свеженанесенной пленкой масляной композиции на поверхность стального электрода полученные результаты незначительно отличаются от предыдущих (Рис. 2), однако, участки независимости тока от потенциала наблюдаются и в катодной, и в анодной областях потенциалов. Возможно, это связано с тем, что в разных опытах с нанесением пленки масляной композиции из нее происходит адсорбция аминов на поверхности электрода с разной длиной углеводородного радикала, что определяет разную степень гидрофобизации поверхности.

Отличие от данных, приведенных на рис. 1, обусловлено, очевидно, другим составом ПАВ в масляной композиции и присутствием в растворе, помимо NaCl, карбоната аммония. Однако адсорбция аминов из масляной композиции на поверхности электрода, тем не менее, имеет место, обусловливая возникновение участков независимости тока от потенциала вблизи $E_{кор}$, как это наблюдалось ранее в [1].

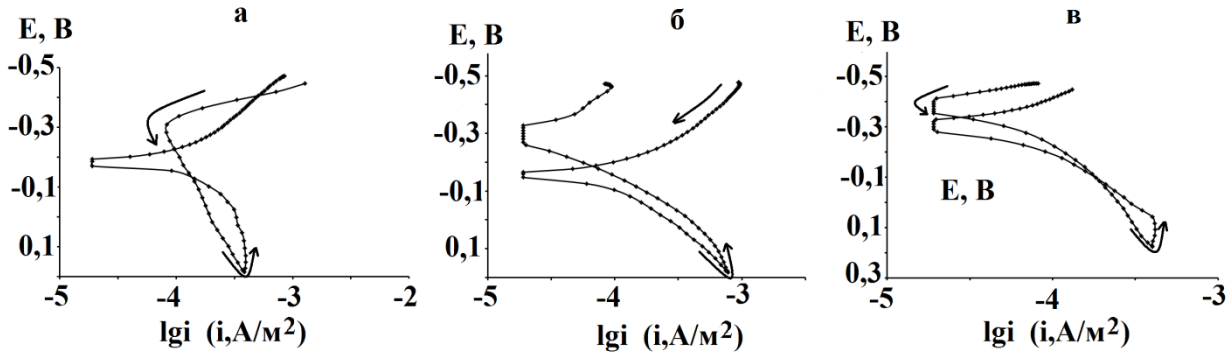


Рисунок 3 – Дублированные поляризационные кривые прямого (из катодной области) и обратного хода, полученные на стали Ст3, покрытой пленкой на основе н-$C_{15}H_{32}$, содержащего 10 масс. % эмульгина в растворе 0,5 М NaCl + 100 мг/л $(NH_4)_2CO_3$.Время выдержки электрода при Е = -0,5 В в условиях повторного циклирования – 5 и 15 мин.

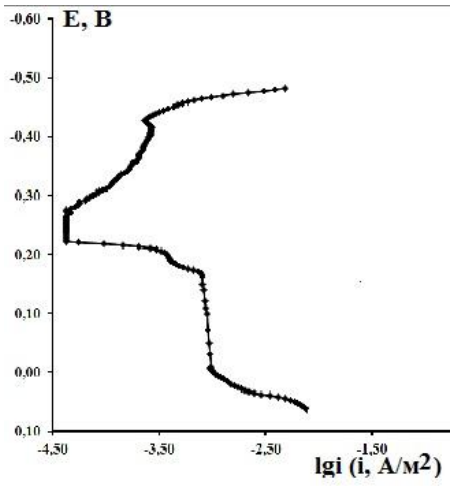


Рисунок 4 – Поляризация из катодной области в анодную Ст3 электрода, покрытого пленкой на основе н-$C_{15}H_{32}$, содержащего 10 масс. % эмульгина, в растворе 0,5 М NaCl + 100 мг/л $(NH_4)_2S$. $E_{кор}$ = -0,26 В.

В присутствии в растворе сульфида аммония, вместо $(NH_4)_2CO_3$, при прямом ходе поляризации в первом цикле наблюдается более широкий интервал с $i_j \neq f$ (E) протяженностью ~0,08 В, охватывающий области как катодной, так и анодной поляризации стали вблизи потенциала коррозии (Рис. 4). При обратном ходе поляризации получить подобные участки не удается. Можно предположить, что это связано с конкурентной адсорбцией сульфид- и гидросульфид-ионов, вытесняющих с поверхности адсорбированные амины.

В целом, требуется проведение дополнительных исследований для детализации интерпретации наблюдаемых явлений.

Исследования выполнены при поддержке РНФ, проект № 18-16-00006

Список используемой литерауры

1. Вигдорович В.И., Локтионов Н.В. Адсорбционная пассивация углеродистой стали, покрытой углеводородной пленкой, в нейтральных хлоридных растворах//Коррозия: материалы, защита. 2006. №6. С. 27-33
2. Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Кербелева И.Я. и др. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 253
3. Кузнецов Ю.И., Богомолов Д.Б., Городецкий А.Е. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 3. С. 129.
4. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Веселый С.С. и др. // Защита металлов. 1985. Т. 21. С. 553 – 558.
5. Розенфельд И.Л., Лоскутов А.И., Кузнецов Ю.И. и др. // Защита металлов. 1981. Т. 17. С. 699 – 704.
6. Кузнецов Ю.И. // Электрохимия. 2004. Т. 41. № 12. С. 1503 – 1510.
7. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е. Атмосферная коррозия и защита металлов неметаллическими покрытиями. 2011. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 141 с.

References

1. Vigdorovich V.I., Loktionov N.V. Adsorption passivation of carbon steel coated with a hydrocarbon film in neutral chloride solutions // Corrosion: materials, protection. 2006. №6. P. 27-33.
2. Kuznetsov Yu.I., Rozenfeld I.L., Kerbeleva I.Ya. et al. // Protection of metals. 1978. V. 14. No. 3. P. 253

3. Kuznetsov Yu.I., Bogomolov D.B., Gorodetsky A.E. et al. // Surface. Physics, chemistry, mechanics. 1983. № 3. P. 129.
4. Kuznetsov Yu.I., Oleinik S.V., Vesely S.S. et al. // Protection of metals. 1985. T. 21. P. 553 - 558.
5. Rosenfeld I.L., Loskutov A.I., Kuznetsov Yu.I. et al. // Protection of metals. 1981. T. 17. P. 699 - 704.
6. Kuznetsov Yu.I. // Electrochemistry. 2004. V. 41. No. 12. P. 1503 - 1510.
7. VigdorovichV.I., Shel N.V. Tsygankova L.E. Atmospheric corrosion and protection of metals by nonmetallic coatings. 2011. Tambov. Publisher Pershin R.V. 141 p.

УДК 537.81
ББК 22.33

УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ С АНОМАЛЬНЫМ МАГНИТНЫМ МОМЕНТОМ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ
THE EQUATION OF THE MOTION OF THE PARTICLE HAVING AN ANOMALOUS MAGNETIC MOMENT IN AN ELECTROMAGNETIC FIELD

Беданоков Р.А.
R.A. Bedanokov

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

Аннотация: Получены законы движения частицы без заряда, обладающей аномальным магнитным моментом, в поле продольно и линейно поляризованных плоских волн.
Ключевые слова: физика частиц, заряд, нейтрино
Abstract: The laws of the uncharged particles with an anomalous magnetic moment motion in the longitudinally and linearly polarized plane waves field are installed.
Key words: particle physics, charge, neutrino

Исследования поведения физических систем проводятся как в рамках классической теории, так и квантовой физики. Например, характеристики неточечных заряженных и нейтральных систем в магнитном поле рассмотрены в работах [1-6], а в [7-9] анализируется поведение беззарядовой частицы в поле электромагнитной волны с позиций квантовой теории. В данной работе выводится уравнение движения частицы без заряда, но с аномальным магнитным моментом, в электромагнитной волне, представляющей собой продольную плюс линейно поляризованную плоскую волны.

Для беззарядовой частицы с аномальным магнитным моментом уравнение Дирака имеет вид [8,9]:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0}\Psi = \left\{-i\hbar\vec{\alpha}\vec{\nabla} + mc\rho_3 + \hbar\mu\left[\rho_3\left(\vec{\sigma}\vec{H}\right) + \rho_2\left(\vec{\sigma}\vec{E}\right)\right]\right\}\Psi, \quad (1)$$

где $\vec{\alpha}$, ρ_2, ρ_3 - матрицы Дирака, $\vec{\sigma}$ - матрица Паули.

Введем обозначения:

$$u^0 = x^0 - x^3,\ u^3 = x^0 + x^3,\ \frac{\partial}{\partial x^0} = \partial_0 + \partial_3,$$
$$\frac{\partial}{\partial x^3} = \partial_3 - \partial_0,\quad \partial_0 = \frac{\partial}{\partial u^0},\ \partial_3 = \frac{\partial}{\partial u^3}$$

Выбрав потенциалы в виде:

$$A_0 = A\nu(u^0),\ A_3 = A_0 = \frac{f}{2},\ \nu=1,2,$$

для полей продольной и плоской линейно поляризованной волн получим:

$$\vec{H} = rot\vec{A},\ H_x = -A_2',\ H_y = A_1',\ H_z = 0$$
$$\vec{H} = -\frac{\partial}{\partial x^0}\vec{A} - \frac{\partial}{\partial x^2}A^0,\ E_x = A_1',\ E_y = A_2',\ E_z = f'$$

Тогда

$$\vec{E} = -\vec{A}_\perp' + \vec{e}_z f',\ \vec{H} = -\left[\vec{e_z}\vec{A_\perp'}\right] \quad (2)$$

Интегралы движения

$$-i\vec{\nabla}_\perp\Psi = \vec{K}_\perp\Psi,\ L\Psi=\lambda\Psi, \quad (3)$$

где

$$\vec{\nabla}_\perp = \vec{e}_1\frac{\partial}{\partial x^1} + \vec{e}_2\frac{\partial}{\partial x^2},\ L = i\left[\frac{\partial}{\partial x^0} + \frac{\partial}{\partial x^3}\right] = 2i\partial_3$$

С учетом этого уравнение (1) перепишется:

$$\left(i\partial_0 + \frac{B}{2}\right)\psi = \left\{\vec{\alpha}\vec{\pi}_\perp + \rho_1\sigma_3\left(i\sigma_0 - \frac{B}{2}\right) + \mu\left[(1-\rho_1\sigma_3)\cdot\rho_3\left(\vec{\sigma}\vec{H}_\perp\right) + \sigma_3 E_z(\rho_2\cos\delta + \rho_3\sin\delta)\right] + \frac{mc}{\hbar}\rho_3\right\}\psi \quad (4)$$

$$\Psi = exp\left\{i\vec{K}_\perp\vec{x} - i\frac{\lambda}{2}u^3\right\}\psi,$$

где $\vec{\pi}_\perp = \vec{\mathrm{K}}_\perp - \frac{e}{c\hbar}\overrightarrow{A'_\perp},\ B = \lambda - \frac{e}{c\hbar}f.$

Решение (4) имеет вид:

$$\psi = exp\left\{i\int \frac{\pi_\perp^2+K_0^2+E_z^2\mu^2}{2B}du^0\right\}\cdot\begin{pmatrix} L+ & B \\ \sigma_3 & [L\cdot B]\end{pmatrix}B^{-1}\boldsymbol{V}, \quad (5)$$

где $L = K_0 + E_z(i\mu_1 + \mu_2\sigma_3) + \sigma_3(\vec{\sigma}\vec{\pi}_\perp)$, $K_0 = mc\hbar^{-1}$, $\boldsymbol{V}$-двухкомпонентный спинор удовлетворяющий уравнению:

$$i\partial_0\boldsymbol{V} = \left\{E_z[K_0\mu_2\sigma_3 + (\vec{\sigma}\vec{\pi}_\perp)(i\mu_1\sigma_3 + \mu_2)]B^{-1} + \mu\left(\vec{\sigma}\vec{H}_\perp\right)\right\}\boldsymbol{V} \quad (6)$$

В случае, когда обе волны меняются по одинаковым законам, предположим:

$$A_1 = 0,\ A_y(u^0) = \alpha f(u^0),\ H_x = -E_y = \alpha E_z,\ E_x = H_y = 0,$$

$$\mu\left(\vec{\sigma}\vec{H}_\perp\right) = (\mu_1\sigma_1 - \mu_2\sigma_2)H_x = (\mu_1\sigma_1 - \mu_2\sigma_2)\alpha E_z,$$

$$(\vec{\sigma}\vec{\pi}_\perp)(i\mu_1\sigma_2 + \mu_2) = K^1(\mu_1\sigma_2 + \mu_2\sigma_1) - \left(K^2 - \frac{e}{c\hbar}\alpha f + \alpha\lambda - \alpha\lambda\right)(\mu_1\sigma_1 - \mu_2\sigma_2)$$

Тогда с учетом этого уравнение (6) перепишется в виде:

$$i\partial_0\boldsymbol{V} = E_z B^{-1}\{K_0\mu_2\sigma_3 + K^1(\mu_1\sigma_2 + \mu_2\sigma_1) - (K^2 - \alpha\lambda)(\mu_1\sigma_1 - \mu_2\sigma_2)\}\boldsymbol{V} \quad (7)$$

Решение (7) проводится в формализме «нулевой плоскости».

В результате с учетом проекционного оператора

$$P_{(-)} = \frac{1}{2}(1 - \rho_1\sigma_3)$$

получим

$$\psi_{(-)} = P_{(-)}\psi = \exp\left\{-i\int \frac{B^{-1}}{2}\left[\pi_\perp^2 + K_0^2 + \mu^2E_z^2 + 2E_z\omega\right]du^0\right\}\cdot\begin{pmatrix} I \\ -\sigma_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix} \sqrt{(K_0\mu_2+\omega)/\omega}\Big/2 \\ \frac{a_2}{\alpha\sqrt{(K_0\mu_2+\omega)\omega}}\end{pmatrix}, \quad (8)$$

где $I = L + B,\ a_2 = K_1\mu_2 - (K^2 - \alpha\lambda)^2\mu_1 \pm i[K^1\mu_1 + (K^2 - \alpha\lambda)\mu_2]$

Проводя нормировку на плоскости и считая соотношения между средними значениями физических величин такими же, как и соотношения между их классическими аналогами, получим:

$$\frac{E}{c} = \frac{\hbar\lambda}{2} + \frac{\hbar}{2\lambda}\left(K_\perp^2 + \mu^2E_z^2 + 2\mu\xi E_z\sqrt{K_\perp^2 + \alpha^2\lambda^2 + 2K_y\alpha\lambda}\right)$$

$$P_z = \frac{\hbar\lambda}{2} - \frac{\hbar}{2}\left(K_\perp^2 + \mu^2E_z^2 + 2\mu\xi E_z\sqrt{K_\perp^2 + \alpha^2\lambda^2 + 2K_y\alpha\lambda}\right), \quad (9)$$

где $\xi = \pm 1$.

Используя выражение (9) для x^3, получим:

$$x^3 = \frac{\hbar}{2m\lambda}\int\left[\lambda^2 - \left(K_\perp^2 + \mu^2E_z^2 + 2\mu\xi E_z\sqrt{K_\perp^2 + \alpha^2\lambda^2 + 2K_y\alpha\lambda}\right)\right]d\tau du^0,$$

где τ - собственное время.

Считая волны гармоническими $E_z = E_0\cos(Ku^0)$ и выбирая интегралы движения

$$\lambda^2 = K_\perp^2 + \frac{\mu^2E_0^2}{2} + K_0^2,$$

получим закон движения

$$x^3 = -\frac{1}{\lambda^2}\left[\frac{1}{4}\cdot\frac{\mu^2E_0^2}{K}\cdot\sin(2Ku^0) + \frac{2\mu\xi E_0}{K}\sin(Ku^0)\cdot q\right],$$

где $q = \sqrt{K_\perp^2 + \alpha^2\left(K_\perp^2 + \frac{\mu^2E_0^2}{K}\right)} + 2\alpha K_y\sqrt{K_\perp^2 + \frac{\mu^2E_0^2}{2}}$.

Список использованной литературы

1. Беданоков Р.А. Некоторые вопросы электродинамики распределенных зарядов// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН 2018) Материалы VIII Всероссийской конференции с межд. участием, посв. 100-летию ВГУ. 2018. С. 75-76.

2. Багров В.Г., Беданоков Р.А., Флешер Г.И. О синхротронном излучении пространственно распределенных зарядов // Известия вузов. Физика. Томск. 1993. Т. 36. № 1. С. 23-25.

3. Беданоков Р.А., Флешер Г.И. Излучение линейного импульса тока произвольной формы// Известия вузов. Физика. Томск. 1992. Т. 35. № 6. С. 14-18.

4. Беданоков Р.А., Флешер Г.И. Синхротронное излучение заряда, равномерно распределенного по объему шара // Известия вузов. Физика. Томск. 1991. Т. 34. № 9. С. 40-42.
5. Беданоков Р.А., Флешер Г.И. Синхротронное излучение системы, обладающей сферической симметрией // Известия вузов. Физика. Томск. 1993. Т. 36. № 9. С.12-15.
6. Bedanokov R.A., Flesher G.I. Synchrotron radiation of charge evenly distributed throughout a ball volume// Soviet Physics Journal. 1991. V. 34. № 9. P. 774-777.
7. Bedanokov R.A., Flesher G.I. Possible neutrino capture in an electromagnetic field// Russian Physics Journal. 1993. V. 36. № 9. P. 821-825.
8. Беданоков Р.А., Флешер Г.И. О возможном захвате нейтрино электромагнитным полем// Известия высших учебных заведений. Физика. 1993. Т. 36. № 9. С. 16-20.
9. Winter K. (ed.) Neutrino Physics.-Cambridge, 1991.-594 p.

УДК 537.81
ББК 22.33

СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСА ТОКА В ВОЛНОВОЙ ЗОНЕ, СОЗДАВАЕМОГО ЗАРЯДОМ, ВЫТЕКАЮЩИМ ИЗ НАЧАЛА КООРДИНАТ, С РАЗНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ
SPECTRAL-ANGULAR DISTRIBUTION OF THE RADIATION OF THE CURRENT PULSE OF THE CHARGE RUN OUT OF THE ORIGIN WITH DIFFERENT DENSITY IN THE WAVE ZONE

Беданоков Р.А.
R.A. Bedanokov

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

Аннотация: Рассмотрено спектрально-угловое распределение излучения заряда с различной плотностью, вытекающего из начала координат.
Ключевые слова: классическая электродинамика, заряд, импульс тока, спектрально-угловое распределение излучения.
Abstract: Spectral-angular distribution of the radiation of the current pulse of the charge run out of the origin with different density in the wave zone is considered.
Key words: classic electrodynamics, charge, current pulse, spectral-angular distribution of the radiation

В данной работе используются подходы исследования безмассовых, заряженных и нейтральных неточечных систем в различных электромагнитных полях [1-8].

Рассматривая спектрально-угловое распределение излучения в волновой зоне, исходим из того, что векторный потенциал электромагнитного поля, созданный линейным током, текущим вдоль оси z, имеет вид [9]:

$$A = A_z = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} \iint e^{i(\omega t - \kappa_3 z)} \cdot I(t,z) dz dt \qquad (1)$$

Пусть заряд, вытекающий из некоторой точки с постоянной скоростью υ, течет в положительном направлении оси z. Предположим, что в общем случае количество заряда, вытекающее в единицу времени различно, то есть ток меняется по закону:

$$I(o,t) \equiv I_0(t) \qquad (2)$$

При движении во внешнем стационарном поле с неизменным направлением скорости выражение для векторного потенциала запишется:

$$A = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{i(\omega t - \kappa_3 z)} \cdot \theta \left(t - t'(z) \cdot I_0 \left(t - t'(z) \right) dz dt \right), \qquad (3)$$

где t' - время, которое потребуется заряду, чтобы дойти от начала координат до точки z.

Переход от независимой переменной z к t' дает выражение:

$$A = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{i\left(\omega t - \kappa_3 z(t')\right)} \cdot \theta(t - t') \cdot I_0(t - t') \upsilon(t') dt' dt, \qquad (4)$$

где $\upsilon(t') = \frac{dz}{dt'}$.

С помощью замены переменных выражение (4) представляется в виде произведения двух интегралов – произведения потенциала единичного точечного заряда, движущегося в стационарном поле, и фактора, характеризующего форму токового импульса.

При $\upsilon = const$ имеем:

$$A = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} \frac{\upsilon}{i(\omega - \kappa_3 \upsilon)} \cdot \int_0^{\infty} e^{i\omega t} I_0(t) dt \qquad (5)$$

Выражение для тока, создаваемого зарядом, плотность которого равна $\rho = \rho(t)$, вытекающим из начала координат и движущегося в положительном направлении оси z с постоянной скоростью υ зададим в виде:

$$I_0(t) = B \cdot e^{-\alpha\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)} \cdot \theta(t)\theta(z)\theta(\upsilon t - z), \tag{6}$$

где $B = const$, α- параметр вытекания.

В этом случае векторный потенциал (3) равен:

$$A = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} B \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\upsilon t} e^{i\omega t - \alpha t} \cdot e^{-\alpha\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)} dz dt = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} B \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\upsilon t} e^{i\omega t - \alpha t} \cdot e^{i\kappa_3 z + \alpha\frac{z}{\upsilon}} dz dt =$$

$$= \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} B \int_0^{\infty} e^{(i\omega-\alpha)t} \cdot \frac{1}{\frac{\alpha}{\upsilon} - i\kappa_3} \left[e^{\alpha t - i\kappa_3 \upsilon t} - 1\right] dt$$

Интегрируя последнее выражение по t, получим выражение для векторного потенциала в волновой зоне:

$$A = \frac{B}{cR_0} \frac{e^{ikR_0}}{\frac{\alpha}{\upsilon} - i\kappa_3} \left(-\frac{1}{i(\omega - \kappa_3 \upsilon)} + \frac{1}{i\omega - \alpha}\right) = \frac{e^{ikR_0}}{cR_0} \cdot \frac{B\upsilon}{i\left(i\omega - \alpha(\omega - \kappa_3 \upsilon)\right)} \tag{7}$$

Используя (7) и формулу для спектрально-углового распределения излученной энергии [9]:

$$dE_{\underset{n,\omega}{\longrightarrow}} = \frac{c}{4\pi^2} K_{\perp}^2 |A|^2 d\theta d\omega$$

запишем

$$dE_{\underset{n,\omega}{\longrightarrow}} = \frac{B^2\upsilon^2}{2\pi c^3} \frac{\sin^3\theta}{(\alpha^2+\omega^2)(1-\beta\cos\theta)^2} d\theta d\omega \tag{8}$$

Интегрируя (8) по частям, получим угловое распределение энергии

$$dE_{\underset{n}{\rightarrow}} = \int_0^{\infty} dE_{\underset{n.\omega}{\longrightarrow}} d\omega = \frac{B^2\upsilon}{c^3 4\alpha}^2 \cdot \frac{\sin^3\theta}{(1-\beta\cos\theta)^2} d\theta \tag{9}$$

Интегрирование (9) по углу θ

$$E = \frac{B^2\beta^2}{4\alpha c} \left[\frac{2}{\beta^2(1-\beta^2)} + \frac{1}{\beta^3} \ln\frac{(1-\beta)}{(1+\beta)}\right], \tag{10}$$

где $\beta = \frac{\upsilon}{c}$, дает выражение для полной излученной энергии.

Список использованной литературы

1. Bagrov V. G., Bedanokov R.A., Flesher G.I. Synchrotron radiation of charge distributed in space// Russian Physics Journal. 1993. V. 36. № 1. P. 18-20.

2. Bedanokov R.A., Flesher G.I. Synchrotron radiation of a system with spherical symmetry// Russian Physics Journal. 1993. V. 36. № 9. P. 817-820.

3. Bedanokov R.A., Flesher G.I. Emission of linear current pulse of an arbitrary shape// Russian Physics Journal. 1992. V. 35. № 6. P. 503-507.

4. 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.

5. Bedanokov R.A., Flesher G.I. Possible neutrino capture in an electromagnetic field// Russian Physics Journal. 1993. V. 36. № 9. P. 821-825.

6. Беданоков Р.А. Спектрально-угловое распределение излучения объемного заряда// Материалы межд. науч-практ. конф. «Экологические проблемы современности». Майкоп, 2018. С. 173-174.

7. Беданоков Р.А. Некоторые вопросы электродинамики распределенных зарядов// В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН2018) Материалы VIII Всерос. конф. с межд. участием, посв. 100-летию ВГУ, 2018. С. 75-76.

8. Беданоков Р.А. Распределение заряда в модельных системах// В сб.: XXXV Неделя науки МГТУ, 2017. С. 177-179.

9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля.- М: Наука, 1988.

УДК 621.357.5
ББК 34.663

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ К НАНЕСЕНИЮ ФОТОРЕЗИСТА
THE DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS FOR PREPARATION OF COPPER SURFACES PRIOR TO COATING WITH PHOTORESISTS

Донских А.И.[1],Григорян Н.С.[1],Абрашов А.А.[1],Ваграмян Т.А.[1], Щербина Е.А[1].,Василенко О.А. [1]
A.I. Donskikh[1], N.S. Grigoryan[1], A.A. Abrashov[1], T.A. Vagramyan[1], E.A. Sherbina[1], O.A. Vasilenko[1]

[1]*Российский химико – технологический университет им. Д.И. Менделеева* (Россия, г. Москва)
[1]*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia)*

Аннотация. Для подготовки медной поверхности печатных плат к нанесению фоторезиста отечественные производители используют импортные технологии, отечественных аналогов которых не существует. Разработка отечественной технологии для процесса создания многослойных печатных плат является актуальной научно-технической задачей.
Разработаны композиции для технологических стадий очистки и создания микрорельефа, работающих в требуемых условиях и обеспечивающих качественную подготовку медной поверхности к последующему нанесению фоторезиста.
Ключевые слова: многослойная печатная плата, подготовка поверхности к нанесению фоторезиста, создание микрорельефа, кислотная очистка, микротравление, фоторезист.
Abstract. Indigenous producers of printed circuit boards use foreign technologies for copper surface preparation, there are no domestic prototypes. In the context of sanctions policy, the development of a domestic technology for the process of multilayer printed boards' production is a relevant scientific-technical task.
The experimental studies on the development of technological steps: surface cleaning and roughening, which operate in desired conditions and provide qualitative preparation of copper surface prior to coating with photoresist were carried out.
Keywords: multilayer circuit board, surface preparation, roughening, acid cleaning, micro etching, photoresist.

Одной из важнейших стадий изготовления печатной платы (ПП) является нанесение на её поверхность фоторезиста. Фоторезист (ФР) — это светочувствительный материал, который после облучения (УФ) изменяет свои химические свойства. Наносится на поверхность печатной платы с целью получить соответствующее фотошаблону расположение окон для доступа травящих или иных веществ к поверхности обрабатываемого материала [1].

Плохая адгезия фоторезиста приводит к затеканию под него агрессивных растворов и повреждению участков печатной платы

Известные отечественные технологии подготовки поверхности печатной платы к нанесению фоторезиста не обеспечивают требуемой адгезии на современных высокоточных платах с очень малыми расстояниями между дорожками токопроводящего рисунка.

Как правило, подготовка поверхности перед нанесением фоторезиста происходит в два этапа. Первый этап - кислотная очистка, необходимая для удаления жировых загрязнений и окислов с поверхности печатной платы, второй – создание микрошероховатости (микротравление) для увеличения площади поверхности и высокой адгезии фоторезиста к меди [2].

Из литературных источников известно, что композиции для стадии кислотной очистки могут содержать органические и неорганические кислоты, поверхностно – активные вещества, а также эмульгаторы и стабилизаторы [3].

В ходе экспериментов была исследована зависимость качества очистки поверхности от сочетания в растворе различных кислот и поверхностно – активных веществ. Образцами служили пластины фольгированного диэлекрика марки ФР-4, базового материала для

изготовления ПП. В качестве критериев очистки поверхности были выбраны смачиваемость поверхности и краевой угол смачивания.

Наиболее приближенной по значению краевого угла смачивания и смачиваемости поверхности была поверхность, обработанная в растворе, содержащем 35 г/л лимонной кислоты, 5 г/л ортофосфорной кислоты и 15 г/л ПАВ из класса непредельных многоатомных спиртов.

Исследована зависимость смачиваемости поверхности от температуры процесса и продолжительности обработки поверхности. Установлено, что рабочим является интервал температур от 40 до 42°С.

Известно, что раствор для микротравления должен содержать органические и неорганические кислоты, ингибитор коррозии, активирующие поверхность добавки и окислитель [4].

Был разработан раствор микротравления, содержащий 90 г/л серной кислоты, 35 г/л пероксида водорода, 3 мг/л ингибитора коррозии, 1 мг/л хлорид – ионов, 19 г/л сульфата меди. Поверхность, обработанная в данном составе, по показателям шероховатости сопоставима с импортным аналогом.

Таким образом, были разработаны композиции для стадий подготовки медной поверхности печатной платы к нанесению фоторезиста, не уступающие зарубежным аналогам по достигаемым результатам.

Список использованной литературы

1. Технология изготовления печатных плат: [учеб. пособие] / Л. А. Брусницына, Е. И. Степановских ; [науч. ред. В. Ф. Марков]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2015. 200 с.
2. Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005 №4 С. 18-21
3. Cleaning agent for dry-film developing tank of printed circuit board (PCB) and preparation method of cleaning agent. пат. CN 102757871A (China) / Лю Синцай, Ван Мэн; заявл. 19.06.2012; опубл. 31.10.2012
4. Solution and process for the pre-treatment of copper surfaces using an N-alkoxylated adhesion-promoting compound US 10219391B2 (США) / Christian Sparing, Thomas Huelsmann, Arno Clicque et. al., патентообладатель Atotech Deutschland GmbH; заявл. 05.10.2016; опубл. 26.02.2019

References

1. PCB Manufacturing Technology [tutorial] / L.A. Brusnitsyna, E.I. Stepanovsky, [science editor V.F. Markov], Yekaterinburg, Ural. 2015. 200 p.
2. Kapitsa M. Surface preparation in the production of printed circuit boards // Technologies in the electronic industry. 2005 №4, 18-21 p.
3. Cleaning agent for dry-film developing tank of printed circuit board (PCB) and preparation method of cleaning agent. pat. CN 102757871A (China) / Liu Sinzai, Wang Meng; priority 19.06.2012; publication 31.10.2012
4. Solution and process for the pre-treatment of copper surfaces using an N-alkoxylated adhesion-promoting compound US 10219391B2 (США) / Christian Sparing, Thomas Huelsmann, Arno Clicque et. al., патентообладатель Atotech Deutschland GmbH; priority 05.10.2016; publication 26.02.2019

УДК 544.653.2/.3
ББК 24.57

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА Ni,Zn-СПЛАВА, ОСАЖДЕННОГО ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF THE Ni,Zn-ALLOY, ELECTRODEPOSITED FROM A SULFATE ELECTROLYTE

Кухтин П.А., Протасова И.В., Марыгина Ю.И.
P.A. Kukhtin, I.V. Protasova, Yu.I. Marygina

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

Аннотация: методами хронопотенциометрии, вольтамперометрии и рентгенофазовым анализом показано, что восстановление ионов никеля и цинка из сульфатного электролита в гальваностатических условиях происходит с образованием чистых металлов - никеля, цинка и продуктов их взаимодействия δ- и γ-фаз системы Ni-Zn. Кулонометрическим анализом проведена оценка выхода по току осаждения металлов. Показано, что в выбранных условиях осаждение протекает аномально.
Ключевые слова: никель, цинк, сульфатный электролит, электрохимический анализ, аномальное осаждение
Abstract: The electrodeposition of nickel-zinc alloys from sulfate baths has been studied at different $NiSO_4$ and $ZnSO_4$ concentrations. Various characteristics were studied during the deposition and dissolution of alloys using cyclic voltammetry and galvanostatic measurements. Electrochemical analysis indicated that deposition takes place with the formation of pure zinc and nickel, and different structures such as δ- and γ -phases Ni,Zn – alloys. The current efficiency of metals deposition has been assessed by coulometric analysis. It was shown, that under these experimental conditions the electrodeposition of the Ni,Zn – alloys is anomalous type.
Keywords: nickel, zinc, sulfate electrolyte, electrochemical analysis, anomalous electrodeposition.

Электролитические никель-цинковые покрытия вызывают интерес, так как обладают большей, чем чистый цинк, коррозионной устойчивостью [1-4]. Некоторые исследователи связывают это их свойство с аномальным типом осаждения [5], когда в результате осаждения менее электрохимически неактивный металл, цинк, в покрытии содержится в концентрации большей, чем в электролитической ванне. Этот эффект пытаются объяснить локальным изменением pH, конкурентной адсорбцией восстанавливающихся катионов, диффузионными ограничениями и др..

Целью данного исследования является оценка влияния состава раствора на продукты восстановления и выход по току при осаждении никеля и цинка из сульфатного электролита. Оценку выхода по току процесса осаждения металлов из сульфатного электролита проводили двумя методами: из хроновольтамперометрических и хронопотенциометрических измерений. Осаждение покрытия осуществляли на плоский платиновый электрод (,0,5 $см^2$) из электролитов состава:

0,3 M $NiSO_4$, 0,1 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4 (pH 5,44)
0,1 M $NiSO_4$, 0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4 (pH 5,35)
0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,2 M Na_2SO_4 (pH 5,53),
0,3 M $NiSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,2 M Na_2SO_4 (pH 4,99).

Рабочий электрод выдерживали 3 мин в хромовой смеси, затем промывали, выдерживали 10 минут в 1 М серной кислоте, промывали дистиллированной водой и удаляли с поверхности её остатки фильтровальной бумагой. Вольтамперометрические измерения проводились в следующем режиме: электрод поляризовали со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с от потенциала, отвечающего значению стационарного потенциала

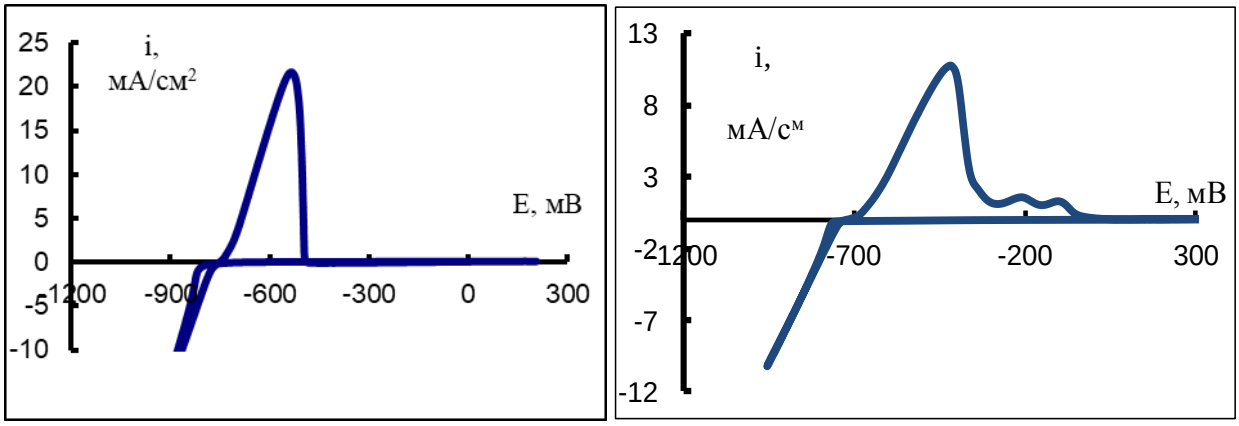
электрода в данном растворе (значения потенциалов приведены к водородной шкале), в катодном направлении до потенциала -1000 мВ, затем меняли направление поляризации на анодное, и поляризовали электрод до потенциала +500 мВ, отвечающего области потенциалов анодного окисления электрода в условиях постоянства анодного тока. Заряды, отвечающие отдельным этапам поляризации, рассчитывали интегрированием хроновольтамперометрических зависимостей на определенном интервале потенциалов. Выход по току определяли как отношение заряда, соответствующего растворению определенного продукта осаждения (qa, мКл/см^2) к заряду, пропущенному через электрод катодному (qk, мКл/см^2) заряду (w,%).

Имеющиеся исследования свидетельствуют об аномальном осаждении никеля и цинка при их совместном присутствии в электролите пи определенных условиях [5]. Для количественного анализа продуктов осаждения был выбран плоский платиновый электрод в качестве электрода, на который осаждались металлы, что позволило исключить вклад окисления подложки в анализируемый анодный заряд.

Полученные хроновольтамперометрические зависимости в растворах разного состава характеризуются анодными максимумами тока, отвечающими растворению продуктов осаждения (рис.1).

Так, в растворах, содержащих один тип ионов, наблюдается один максимум анодного тока ионизации металла (рис 1а). Следует отметить, что доля пропущенного катодного заряда, отвечающая осаждению того или иного металла зависит от его типа. Так, в растворе, содержащем только ионы цинка, выход по току процесса осаждения металла при исследованных потенциалах составляет около 90 %, в то время как в растворе, содержащем только ионы никеля, доля катодного заряда, отвечающая его восстановлению, составляет 22% (табл. 1).

В растворах, содержащих два типа ионов, на анодных ветвях циклических вольтамперограмм появляются максимумы тока при потенциалах, которые положительнее потенциала растворения чистого цинка и отрицательнее потенциала ионизации чистого никеля. (рис. 1б).



а) б)

Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы на Pt электроде в растворах:
а) 0,3 М $ZnSO_4$, 0,1 М H_3BO_3, 0,2 М Na_2SO_4; б) 0,1 М $NiSO_4$, 0,3 М $ZnSO_4$, 0,1 М H_3BO_3 , 0,1 М Na_2SO_4 .

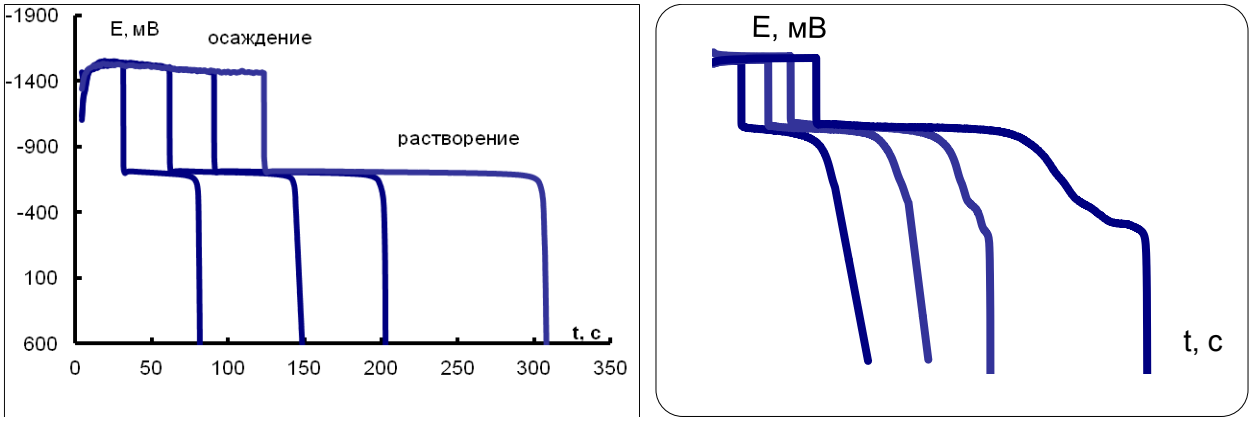
Согласно имеющимся опубликованным результатам исследований, их появление обусловлено образованием интерметаллидных фаз при осаждении металлов из смешанных электролитов [6]. В этих растворах иначе происходит осаждение и чистых компонентов. Так, в растворах, содержащих $NiSO_4$ и $ZnSO_4$, снижается доля катодного тока, приходящаяся как на восстановление цинка, так и на восстановление никеля по сравнению с растворами, содержащими только ионы никеля или цинка. Это снижение особенно значительно в случае

осаждения цинка из раствора, обогащенного ионами никеля (табл.1). Суммарный выход по току для раствора с преобладанием ионов цинка уменьшается незначительно, в то время как в растворе, обогащенном ионами никеля, он составляет 50,6%.

Таблица 1 – Характеристики электролитических покрытий, полученных осаждением на платиновый катод из электролитов с разным соотношением ионов никеля и цинка

Раствор		A1	A2	A3
0,3 M $NiSO_4$, 0,1 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4	Еп, мВ	-546,7	-193	-120_
	qa, мКл/см^2	0,61	0,34	0,075
	w,%	31,1%	8,6%	10,9%
0,1 M $NiSO_4$, 0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4	Еп, мВ	-547,7	-175,5	-100
	qa, мКл/см^2	2,03	0,03	0,019
	w,%	84,97%	6,10%	4,14%
0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,2 M Na_2SO_4	Еп, мВ	-553,28	_	_
	qa, мКл/см^2	3,00	_	_
	w,%	90,7%		
0,3 M $NiSO_4$, 0,1 M H_3BO_3, 0,2 M Na_2SO_4	Еп, мВ	_	_	-100
	qa, мКл/см^2	_	_	0,23
	w,%			22,1%

Для выявления кинетических закономерностей формирования электролитического покрытия были проведены хронопотенциомерические измерения, в процессе которых электрод поляризовали катодно при токе -18 мА/см^2 в течение 30, 60, 90 и 120 с. Затем, полученное покрытие растворяли при анодном токе 6 мА/см^2 до резкого спада потенциала (рис.2)



а) б)

Рисунок 2 – Хронопотенциограммы осаждения (-18 мА/см^2) и растворения (6 мА/см^2) металлов из растворов: а) 0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,2 M Na_2SO_4; б) 0,1 M $NiSO_4$, 0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4

На хронопотенциограммах осаждения – растворения покрытий наблюдаются временные интервалы постоянства потенциала, отвечающие осаждению покрытия и растворению продуктов восстановления. В растворах отдельных металлов происходит растворение только одного продукта осаждения, что характеризуется одним временным интервалом постоянства потенциала при анодной поляризации (рис. 2а). В таких растворах выход по току уже с 60 с практически не зависит от времени осаждения, и его значение ниже, полученного при осаждении в условиях наложения потенциала (табл.1,2) .

В растворах, содержащих ионы никеля и цинка, на хронопотенциограммах регистрируются потенциалы растворения интерметаллидных фаз системы Ni-Zn (рис. 2б). Их значения хорошо совпадают со значениями потенциалов соответствующих максимумов тока на циклических вольтамперограммах (рис.1,2). Однако образование интерметаллидных фаз становится заметным только после 60 с поляризации. Затем их количество растёт. Выход по току в этих растворах в условиях наложения тока практически не меняется по сравнению с условиями осаждения в режиме задачи потенциала (при снятии циклических вольтамперограмм) (табл.1,2).

Таблица. 2 Выход по току продуктов восстановления металлов на Pt электрод

t осаждения	30 с	60 с	90 с	120 с
0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,2 M Na_2SO_4	54,1%	45,6%	40,9%	49,3%
0,1 M $NiSO_4$, 0,3 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4	97,9%	83,2%	86,6%	96,0%
0,3 M $NiSO_4$, 0,1 M $ZnSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,1 M Na_2SO_4	31,3%	42,3%	30,5%	33,7%
0,3 M $NiSO_4$, 0,1 M H_3BO_3 , 0,2 M Na_2SO_4	0,2%	9,0%	7,0%	-

Таким образом, методами циклической вольтамперометрии и хроопотнециометрии было установлено, что в растворах электролитов, содержащих два типа ионов, имеет место образование интерметаллических фаз никеля с цинком. Их количество зависит от времени осаждения. Изменение механизма осаждения приводит к изменению выхода по току продуктов восстановления металлов. Следует отметить, что число интерметаллидных фаз в покрытии и их количество существенно зависят от условий осаждения.

Список использованной литературы

1. E. Towsend, Coated Steel Sheets for Corrosion Resistant Automobiles, Materials Performance, Vol. 30, No. 10, 1991, pp. 60-65.

2. D. Fiqueroa and M. J. Robinson, The Effect of Sacrificial Coatings on Hydrogen Embrittlement and Re-Embrittlement of Ultra High Strength Steels, Corrosion Science, Vol. 50, No. 4, 2008, pp. 1066-1079. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.023

3. M. M. Abou-Krisha, Effect of pH and Current Density on the Electrodeposition of Zn-Ni-Fe Alloys from a Sulfate Bath, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 9, No. 6, 2012, pp. 775-783.

4. Y. P. Lin and J. R. Selman, Electrodeposition of Corrosion-Resistance Ni-Zn Alloy, I. Cyclic Voltammetric Study, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 5, 1993, pp. 1299-1303. http://dx.doi.org/10.1149/1.2220974

5. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Vol. 1 and 2 Academic Press, Principles and Practice, New York and London, 1963, p. 194.

6. Conceição A. M. Dutra, José W. J. Silva, Roberto Z. Nakazato Corrosion Resistance of Zn and Zn-Ni Electrodeposits: Morphological Characterization and Phases Identification, Materials Sciences and Applications, 2013, 4, P. 644-648 http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.410079

УДК 544.65:544.4+544.653.23:547.1-32-304.2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИОНА СЕРИНА НА Pt И ОРТА ЭЛЕКТРОДАХ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ANODIC OXIDATION REGULARITIES OF SERINE ANION ON PT AND OPTA ELECTRODES. COMPARATIVE ANALYSIS

Рычкова Е.Б., Бобринская Е.В., Кулешова Н.Е., Введенский А.В.
E.B. Rychkova, E.V. Bobrinskaya, N.E. Kuleshova, A.V. Vvedenskii

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

Аннотация. Методами циклической линейной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода и кулонометрии, а также ИК-спектроскопии исследованы процессы анодного окисления аниона серина на платинированном платиновом и ОРТА-электроде. Определены области потенциалов электрохимического превращения аминокислоты на обоих электродах. Показано, что электроокисление серина происходит с переносом 2 и 4 электронов на ОРТА и Pt(Pt)-электроде соответственно. Установлено, что вне зависимости от природы электрода анодное окисление анионов серина осуществляется из адсорбированного состояния; предложена возможная кинетическая схема процесса.
Ключевые слова: серин, аминокислота, электроокисление, вольтамперометрия.
Annotation. Using cyclic linear voltammetry, rotating disc electrode and coulometry, as well as IR spectroscopy we have studied the processes of anodic oxidation of the anion serine at platinized platinum and ORTA-electrode. Areas of potentials of electrochemical transformation of amino acid on both electrodes are determined. It is shown that the electrooxidation of serine occurs with the transfer of 2 and 4 electrons to the ORTA and Pt(Pt) electrode, respectively. It is established that, regardless of the electrode nature, anodic oxidation of serine anions is carried out from the adsorbed state; a possible kinetic scheme of the process is proposed.
Key words: serine, amino acid, electrooxidation, voltammetry.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее распространение в процессах электролиза получают более дешевые, чем платина, но сопоставимые по каталитическим свойствам анодные материалы. Один из таких материалов – это оксидно-рутениевые титановый анод - ОРТА, обладающий электрокаталитическими свойствами и коррозионной стойкостью. Несмотря на значительный, всё расширяющийся опыт промышленного использования ОРТА, знаний о природ электрокаталитических свойств, проявляемых в процессах электролиза растворов, недостаточны. Это, на наш взгляд, препятствует совершенствованию условий эксплуатации анодных материалов, а также созданию новых металлоксидных анодных композиций с заранее заданными свойствами.

Изучение электродных процессов в растворах органических соединений (в частности, аминокислот), имеет немалое значение при решении фундаментальных проблем электрохимической кинетики, связанных с установлением влияния природы металлического электрода, а также природы и структуры самого электроактивного вещества на его адсорбционное и электрохимическое поведение. Кроме того, в результате адсорбции органического вещества на поверхности электрода, могут меняться условия перехода заряженных частиц, в ходе электродной реакции, через границу раздела фаз, а, следовательно, изменяться скорость и (или) механизм электрохимического процесса. Таким образом, наличие в молекуле аминокислоты различных функциональных групп позволят моделировать и устанавливать всевозможные пути взаимодействия в системе органическое вещество/металл.

С другой стороны, исследования поведения аминокислот могут быть полезными при создании электрохимических сенсорных устройств, избирательно

чувствительных к той или иной аминокислоте, ферментных биосенсоров и различных датчиков определения органических веществ.

Изучению поведения аминокислот, при анодной поляризации, посвящен ряд работ [1-3]. В основном исследовались простейшие аминокислоты, с малым количеством функциональных групп, в качестве анодов выступали платина и золото, исследований на ОРТА-электроде практические нет.

Поэтому целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей и выявления различий в электрохимическом поведение серина на ОРТА-электроде и платинированном платиновом аноде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные измерения проведены в электрохимической ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами в атмосфере х.ч. аргона методом линейной вольтамперометрии (**ЛВА**) с помощью компьютеризированного комплекса IPC-Compact. В качестве рабочих электродов использовали платинированную платиновую сетку и ОРТА-электрод (основа - Ti марки ВТ1-00, тип покрытия — оксидно-рутениевое, с закладкой рутения 6,5 г/м^2),. Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения отделялся от рабочего пространства ячейки капилляром Луггина, вспомогательным электродом служила платиновая сетка. Все потенциалы в работе приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, $T \sim 298$ К.

Перед измерениями рабочий электрод подвергали анодно-катодной активации в фоновом 0,1 М растворе NaOH при потенциалах E = 0.800 и -1.00 В соответственно для удаления возможных электроактивных примесей. Плотности тока рассчитаны на истинную площадь поверхности соответствующего рабочего электрода, определенную по заряду десорбции атомарного водорода методом кривых заряжения. Скорости сканирования потенциала (**v**) изменяли от 0.004 до 0.100 В/с, при этом циклические вольтамперограммы получали, начиная с потенциала выделения водорода, составляющего -0.95 ÷ -1,00 В на платине и ОРТА соответственно.

Растворы D,L-серина ($5.0\cdot10^{-3} \div 1.0\cdot10^{-1}$ моль/дм^3) готовили по навеске вещества (ч.д.а.) в 0,1 М растворе гидроксида натрия (х.ч.) на бидистилляте. Поскольку формы существования аминокислот в водном растворе определяются соотношением между pH и $pK_{дис}$ карбоксильной и аминогрупп, а последняя для серина $pK_{дис}$= 9.05, поэтому при pH ≥12 аминокислота преимущественно существует в растворе в виде аниона. Концентрацию аминокислоты до и после электроокисления определяли фотометрически по методике [4].

Природу продуктов электроокисления устанавливали, используя результаты ИК-спектроскопии. Измерения проводили с помощью FTIR-спектрометра «Vertex-70».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения области электрохимической активности аниона серина получены циклические вольтамперограммы в растворе 0.1 М NaOH + 0.05 М Ser на ОРТА и платинированном платиновом электроде (рис.1 и 2). Введение добавки серина приводит к появлению двух максимумов электроокисления как в случае ОРТА-, так и Pt(Pt)-электрода при E > -0.15 В. Изменение природы поверхности меняет как положение, так и амплитуду этих анодных пиков. Данный результат можно объяснить как различием в адсорбционной активности аниона серина по отношению к поверхности электродов, так и в каталитической активности Pt(Pt) и ОРТА- электродов.

Чтобы подтвердить факт электроокисления серина в ходе анодной поляризации была проведена серия кулонометрических измерений, дополненных фотометрическим определением аминокислоты в растворе. По величине заряда, пропущенного через систему при соответствующих потенциалах анодных максимумов и данных об исходном и конечном содержании аминокислоты в растворе, рассчитан выход по току (**ВТ**) процесса электроокисления по уравнению:

$$ВТ = \frac{zFV(c^0 - c)}{q} \cdot 100\%,$$

где z – число электронов, участвующих в брутто-реакции «мягкого» окисления аминокислот, F – постоянная Фарадея, V – объем исследуемого раствора, c^0 и c – исходная и конечная молярная концентрации аминокислоты в ячейке.

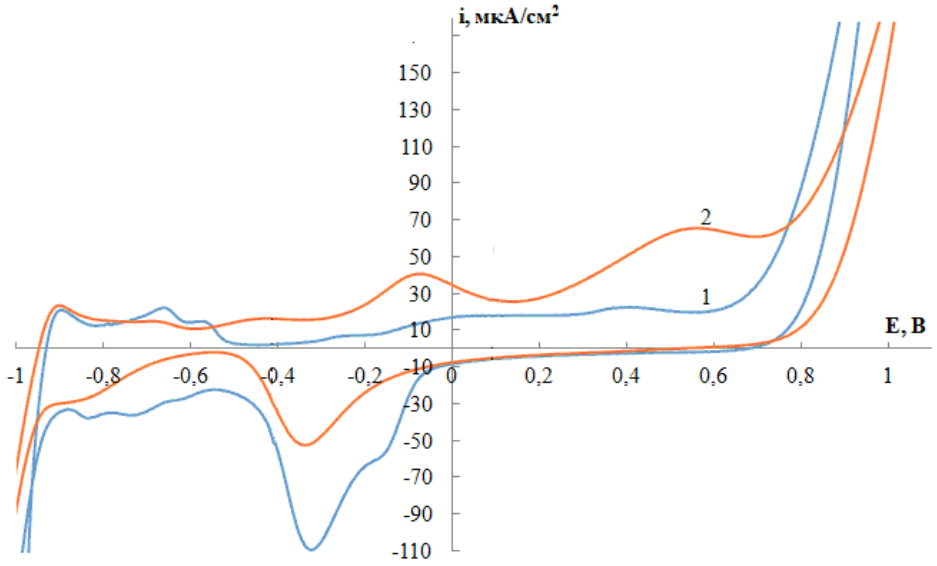


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы, полученные на ОРТА- электроде, при скорости сканирования потенциала 0,02 В/с в водных растворах: 1- 0,01 М NaOH, 2- 0,01 М NaOH + серин (0,05 М).

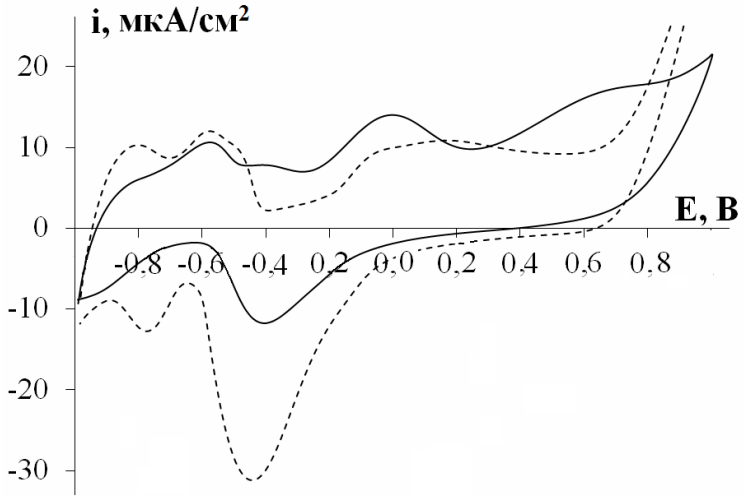
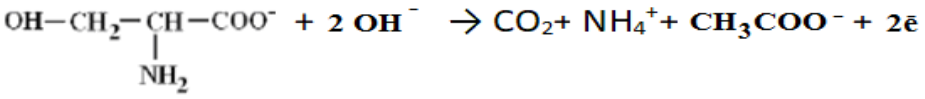


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt)- электроде, при скорости сканирования потенциала 0,02 В/с в водных растворах: 1- 0,01 М NaOH, 2- 0,01 М NaOH + серин (0,05 М).

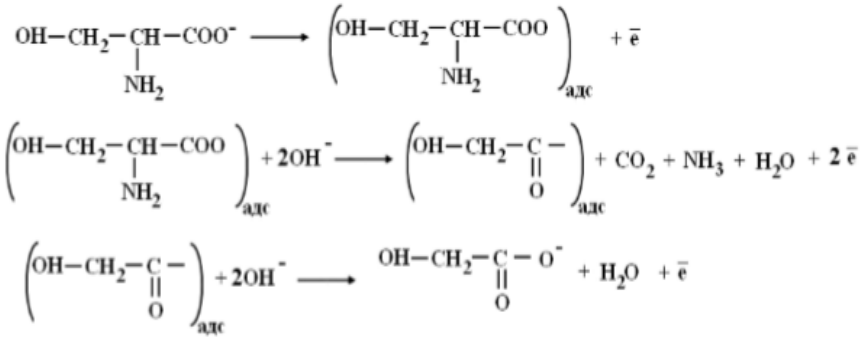
Оказалось, что величина ВТ весьма близка к 100% при реализации режима окисления, протекающего, с участием четырех электронов - на Pt(Pt) электроде и двух электронов - в случае ОРТА.

Объединяя результаты кулонометрического анализа и данные ИК-спектроскопии, предполагаемый процесс электроокисления аниона серина и можно представить следующим образом:

на ОРТА-



на Pt(Pt)электроде



Чтобы ответить на вопрос о природе факторов, влияющих на кинетику стадии переноса заряда, были получены серии циклических вольтамперограмм в растворах серина на обоих электродах при разных скоростях сканирования потенциала и различной концентрации аниона аминокислоты. Оказалось, что для обоих электродов увеличение скорости сканирования потенциала приводит к росту значений плотности тока в максимуме и смещению потенциалов максимумов в сторону более положительных значений. Полученные данные перестроены в координатах i^{max} – v. При этом, как на ОРТА-, так и на платинированном электроде, обе i^{max}, v – зависимости линеаризуются и экстраполируются в начало координат (рис.3).

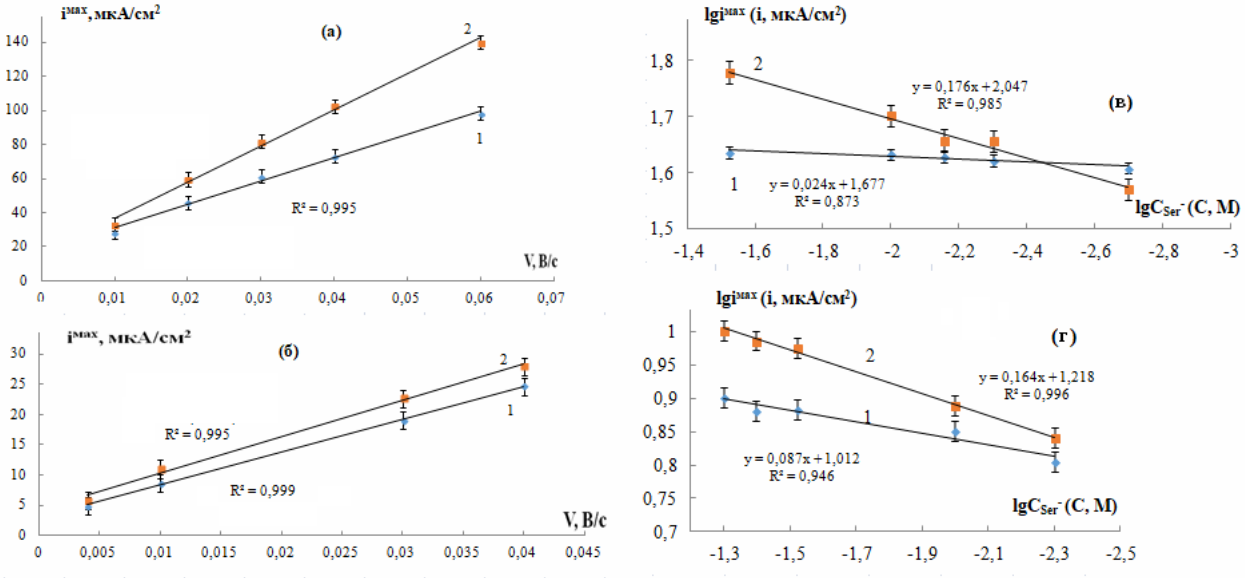


Рисунок 3 – Зависимости плотности тока в максимуме электроокисления аниона серина от скорости сканирования потенциала (а,б) и логарифма концентрациисерина (в-г): 1-первый анодный максимум электроокисления, 2- второй анодный максимум электроокисления. (а.в) – ОРТА-электрод, (б. г) платинированный платиновый электрод.

Это, согласно теории метода линейной свидетельствует о том, что стадия переноса заряда является лимитирующей и осуществляется из адсорбированного состояния [5].

Увеличение концентрации аминокислоты в растворе приводит к смещению потенциалов анодных максимумов в область более положительных значений и увеличению их амплитуды не зависимо от природы электрода. Однако, в отличие от платины, на ОРТА-электроде начиная с концентрации 0,03 М ток в максимуме перестает изменяться. Это может быть связано как с достижением предельной степени заполнения поверхности анионами аминокислоты, так и с «блокировкой» поверхности образующимися продуктами электроокисления. Зависимости lgi^{max} - lgC_{Ser^-} (рис.3) линейны для всех анализируемых максимумов. Полученные результаты означают, что с ростом концентрации аниона серина адсорбционная активность продуктов его окисления также увеличивается. Кроме того, процесс электроокисления аниона серина как на ОРТА-, так и на платинированном платиновом электроде действительно осуществляется из адсорбированного состояния, причем сам процесс является кинетически необратимым. При этом наибольшей адсорбционной активностью обладает исходное электроактивное вещество.

ВЫВОДЫ

1. Анион серина проявляет заметную электрохимическую активность как на ОРТА-, так и платинированном платиновом электроде. Процесс анодного окисления Ser^- начинается уже в области потенциалов заряжения двойного электрического слоя и характеризуется наличием двух максимумов тока.
2. Скорость анодного процесса на ОРТА заметно выше, чем на Pt(Pt) (причем уже с учетом различий в факторе шероховатости поверхности электродов), что косвенно указывает на более высокую каталитическую активность ОРТА-электрода.
3. Различие в положении анодных максимумов тока на вольтамперограмме ОРТА и Pt(Pt)-электродов свидетельствует о различной природе продуктов, образующихся в ходе окисления Ser^-. Данные кулонометрии указывают, что в анодной реакции участвует 4 электрона - для Pt(Pt) и 2 электрона для ОРТА. Представлена возможная схема процесса электроокисления Ser^- на обоих электродах.
4. Вне зависимости от структурного состояния поверхности платины, электроокисление аниона серина осуществляется из адсорбированного состояния. Как на ОРТА-, так и на Pt(Pt)-электроде процесс лимитируется одноэлектронной стадией и является кинетически необратимым.

Список используемой литературы

1.F. Huerta Electrochemical behaviour of amino acids on Pt (h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study. Part. III. Glycine on Pt (100) and Pt (110) . J. Electroanal. Chem. - 1998. - V. 445. - Is. 1-2. - P. 155-164.

2.Сафонова Т.Я., Хидиров Ш.Ш., Петрий О.А. Адсорбция и электроокисление некоторых аминокислот, содержащих гидроксильную группу, на платинированном платиновом электроде. *Электрохимия*. 1984. Т. 20, № 12. С. 1666. [Safonova T.Y., Hidirov Sh.Sh., Petrii O.A. Adsorption and electrooxidation some amino acids containing a hydroxyl group on a platinized platinum electrode. *Russ. J. Electrochem.* 1984. Vol. 20 (12). P.1666]

3.Харламов Т.А. Алафердов А.Ф., Маслова О.В. Влияние электрохимического воздействия на деструкцию органических соединений. Проблемы химии. № 3. М., 2017. С. 244. [Harlamov T.A., alaferdov A.F., Maslova O.V. The influence of electrochemical effects on the degradation of organic compounds. Problemy khimii. N3. 2017. P.244]

4.Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. Electrochemical and in situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium. J. Electroanal. Chem. 1998. Vol.449. P.101.

5.Симонян А.В., Саламатов А.А., Покровская Ю.С., Аванесян А.А. Использование нингидриновой реакции для количественного определения α – аминокислот в различных объектах: методические рекомендации. ВолГМУ, Волгоград, 2007. 106 с. [Simonyan A.V., SalamatovA.A., Pokrovskaya U.S., Avanesyan A.A. Ispolzovanie ninhidrinovoii reaktsii dlya kolichestvennogo opredeleniya α-aminokislot v razlichnukh objektakh:metodich. rekomendatsii. VOGMU, Volgograd. (in Russian) 2007. 106 p.]

УДК 621.357.7
ББК 24.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ
STUDY OF THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE THROWING POWER OF THE COPPER PLATING ELECTROLYTE

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Хисамутдинова А.А.
V.Kh. Aleshina, N.S. Grigoryan, A.N. Serov, A.A. Abrashov, T.A. Vagramyan, A.A. Khisamutdinova

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

Аннотация: исследовано влияние ингибирующих и выравнивающих добавок на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения.
Abstract: the influence of inhibiting and leveling additives on the throwing power of sulphate electrolyte copper plating was investigated.
Ключевые слова: электролит меднения, рассеивающая способность электролита меднения, меднение отверстий печатных плат, ингибирующие добавки, выравнивающие добавки.
Keywords: copper plating electrolyte, throwing power of the copper plating electrolyte, copper plating of holes of printed circuit boards, inhibiting additives, leveling additives.

Одной из важнейших стадий производства печатных плат (ПП), определяющей их надежность, является стадия металлизации сквозных отверстий, которая заключается в формировании на поверхности отверстий токопроводящего слоя, например, химического медного покрытия, и последующего осаждения гальванического медного покрытия.

С развитием электронной промышленности класс точности ПП постоянно возрастает с уменьшением диаметров отверстий и с увеличением толщины платы, таким образом, становится труднее обеспечивать качественную металлизацию отверстий ПП высокого класса точности. Для меднения отверстий в таких изделиях требуются высокотехнологичные процессы гальванического меднения, обеспечивающие равномерность медного покрытия на сложнопрофилированной поверхности. Отечественные технологии меднения печатных плат, внесенные в стандарт ГОСТ 23.751-86 [1], не удовлетворяют современным требованиям по равномерности медного покрытия в отверстиях высокоточных плат с малыми значениями аспектного соотношения (отношение диаметра наименьшего отверстия к толщине ПП). В настоящее время отечественные производители ПП пользуются зарубежными технологиями.

В связи с этим разработка отечественного процесса меднения, позволяющего осаждать равномерные покрытия на поверхности сложнопрофилированных изделий, является важной научно-технической задачей.

Равномерность распределения электролитических покрытий по сложнопрофилированной поверхности зависит от рассеивающей способности (РС) электролита, которая, в свою очередь, определяется природой и концентрацией основных компонентов, функциональных добавок и параметрами процесса электроосаждения.

В связи с вышеизложенным актуально исследование влияния природы и содержания основных компонентов, ингибирующих, выравнивающих, активирующих и блескообразующих добавок на распределение электролитического медного покрытия.

В настоящей работе исследовано влияние ряда добавок на рассеивающую способность электролита меднения.

Для определения значений РС исследуемых электролитов использовалась ячейка Херринга-Блюма. [2]

С учетом литературных данных [3, 4] в качестве базового был выбран электролит, содержащий, г/л: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 60, H_2SO_4 (96 %) 220, NaCl 0,12, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5.

Экспериментально было установлено, что наиболее благоприятное влияние на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения оказывают полиэтиленгликоли (ПЭГ) в сочетании с выравнивающими добавками из класса феназиновых красителей [5], зашифрованные нами как В-1 и В-2. Исследовано влияние длины цепи ПЭГ (400, 1000, 1500, 4000, 8000) и его концентрации (от 0,25 до 10 г/л) на РС электролита.

На рис. 1 представлена зависимость РС электролита от длины цепи и концентрации ПЭГ в присутствии добавки В-1.

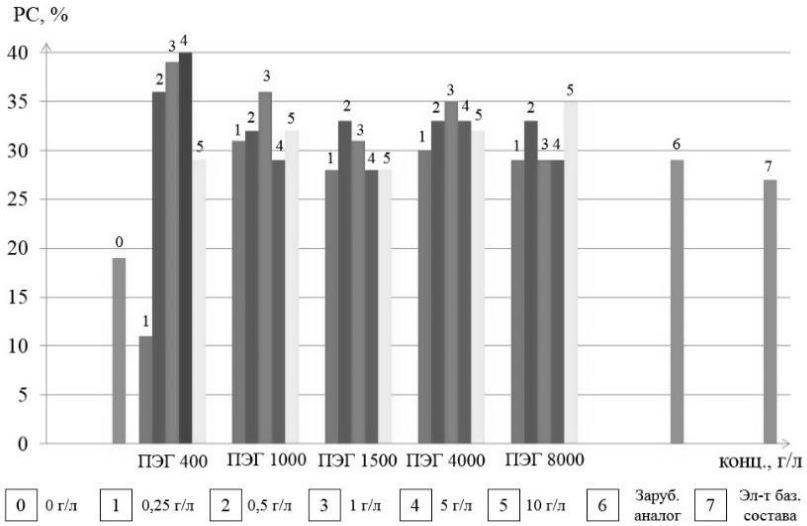


Рисунок 1 – Зависимость РС электролита от длины цепи и концентрации ПЭГ в присутствии добавки В-1 (0,003 г/л)

Видно, что РС всех исследованных электролитов при определенных концентрациях ПЭГ превышает РС зарубежного аналога. Несмотря на то, что электролит, содержащий ПЭГ 400, при некоторых концентрациях характеризуется наиболее высокой РС, более перспективным в качестве ингибитора в сочетании с выравнивателем В-1 является ПЭГ 4000, поскольку обеспечивает высокие значения РС в большем диапазоне концентраций, что является более технологичным.

На рис. 2 представлена зависимость РС электролита от длины цепи и концентрации ПЭГ в присутствии добавки В-2.

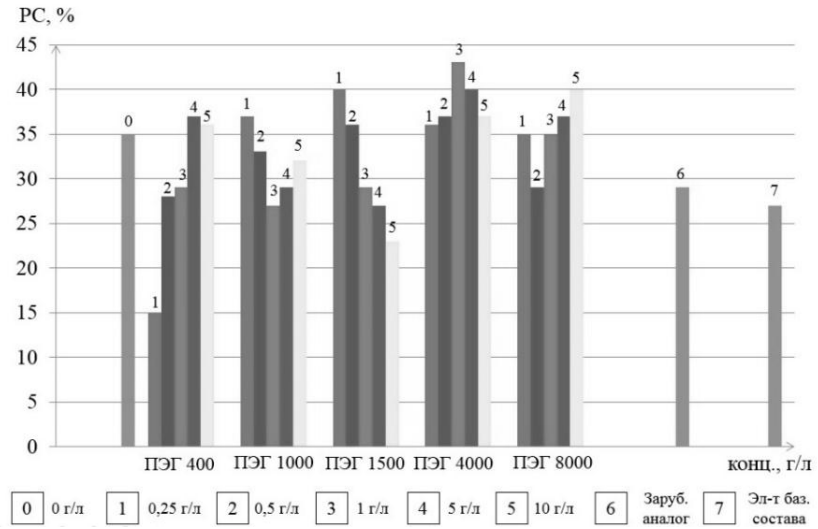


Рисунок 2 – Зависимость РС электролита от длины цепи и концентрации ПЭГ

в присутствии добавки В-2 (0,003 г/л)

Для любой длины цепи ПЭГ возможно подобрать концентрацию, которая обеспечит высокую РС электролита, но наиболее высокими значениями РС в большем диапазоне концентраций характеризуется электролит, содержащий ПЭГ 4000.

Таким образом, в качестве ингибирующей была выбрана добавка ПЭГ 4000. Исследована зависимость РС электролита от концентрации выравнивающих добавок В-1 и В-2 при оптимальном содержании (1,0 г/л) ПЭГ 4000 в электролите (рис. 3).

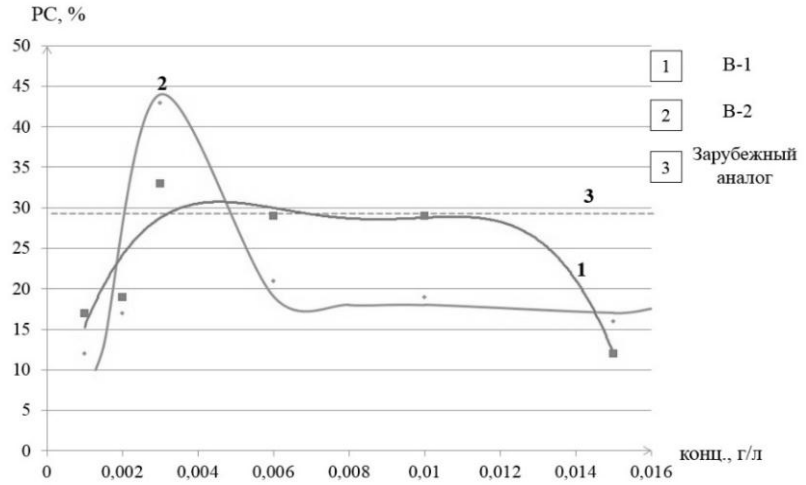


Рисунок 3 – Зависимость РС электролита от концентрации выравнивающих добавок

Приведенные на рис. 3 данные показывают, что электролит, содержащий 0,003 г/л добавки В-2, обладает РС, существенно превышающей РС зарубежного аналога. Однако более технологичной в качестве выравнивающей является добавка В-1, которая обеспечивает значения РС, сопоставимые с РС зарубежного аналога в более широком диапазоне рабочих концентраций.

Таким образом, установлено, что наибольшей РС обладает сернокислый электролит меднения, содержащий 1,0 г/л ПЭГ 4000 и 0,003-0,01 г/л добавки В-1.

Список использованной литературы

1. ГОСТ 23.751-86. Платы печатные. Основные параметры конструкции. М., 1986. 17 с. (Издательство стандартов).
2. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1981. – 269 с.
3. A process for the electrolytic deposition of copper and arrangement for carrying out the method: pat. DE 4 344 387 C2. Germany; заявл. 24.12.1993; опубл. 05.09.1996. 17 p.
4. Method for copper plating: pat. EP 2 537 962 A1. European Patent Office; заявл. 22.06.2011; опубл. 26.12.2012. 19 p.
5. Leveler compound for copper plating baths: pat. EP 1 371 757 A1. European Patent Office; заявл. 03.06.2003; опубл. 17.120.2003. 18 p.

References

1. GOST 23.751-86. Printed circuit boards. The main parameters of the design. M., 1986. 17 p. (Publishing Standards).
2. Yampolsky A.M., Ilin V.A. Quick Reference Electroplating. – 3rd ed., rewrite and add. – L.: Mechanical Engineering, Leningrad. detachment 1981. – 269 p.
3. A process for the electrolytic deposition of copper and arrangement for carrying out the method: pat. DE 4 344 387 C2. Germany; stat. 24.12.1993; publ. 05.09.1996. 17 p.
4. Method for copper plating: pat. EP 2 537 962 A1. European Patent Office; stat. 22.06.2011; publ. 26.12.2012. 19 p.
5. Leveler compound for copper plating baths: pat. EP 1 371 757 A1. European Patent Office; stat. 03.06.2003; publ. 17.120.2003. 18 p.

УДК 541.13
ББК 24.57

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ КОБАЛЬТА В КИСЛЫХ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
ANODIC BEHAVIOR OF COBALT SILICIDES IN FLUORIDE-CONTAINING ACIDIC ELECTROLYTES

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

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

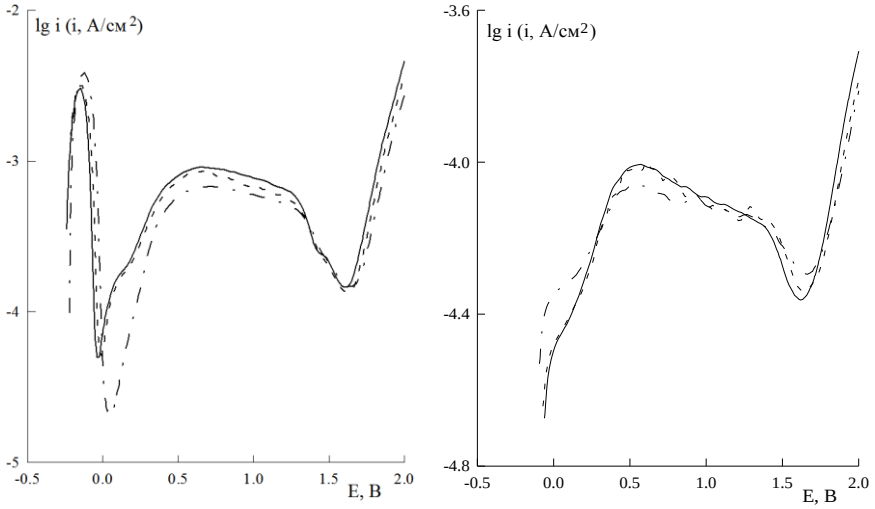
Аннотация. Изучено анодное поведение Co_2Si и $CoSi_2$ в растворах H_2SO_4 + HF. Определены порядки реакции по HF и H^+. Обсуждается вопрос о параллельном протекании процессов с участием атомов Co и Si на поверхности силицидов.
Ключевые слова: силицид кобальта, фторид, анодное поведение
Abstract. The anodic behavior of Co_2Si and $CoSi_2$ in solutions H_2SO_4 + HF has been studied. The reaction orders with respect to HF and H^+ were determined. The question of parallel processes involving Co and Si atoms on silicide surface is discussed.
Keywords: cobalt silicide, fluoride, anodic behavior

Анодное поведение силицидов переходных металлов в кислых фторидсодержащих электролитах существенно отличается от поведения в бесфторидных средах [1-5]. Для дальнейшего изучения электрохимических свойств силицидов в растворах, содержащих фтористоводородную кислоту, были проведены поляризационные и импедансные измерения на силицидах кобальта с различным соотношением металл/кремний (Co_2Si, $CoSi_2$) в растворах *x* M H_2SO_4 + *y* M HF (*x* = 0,25–1,0; *y* = 0,005–0,05), температура – комнатная.

Электрохимический порядок реакции по веществу A определялся по соотношению $n(\mathrm{A}) = (\partial \lg i / \partial \lg C_\mathrm{A})_{E,C_{j\neq \mathrm{A}}}$, где i – плотность тока, E – потенциал электрода, C_A – объемная концентрация вещества A. Поляризационные кривые, по которым определяли $n(H^+)$, показаны на рис.1, а значения n(HF) и $n(H^+)$ приведены в табл.1. При указанных потенциалах электрода n(HF) > 0, а $n(H^+) \le 0$. Порядок реакции по HF для Co_2Si меньше, чем для $CoSi_2$, а порядок реакции по H^+, напротив, для Co_2Si по величине больше, чем для $CoSi_2$. Эти изменения порядков реакции отражают различия в составе поверхности силицидов при анодных потенциалах.

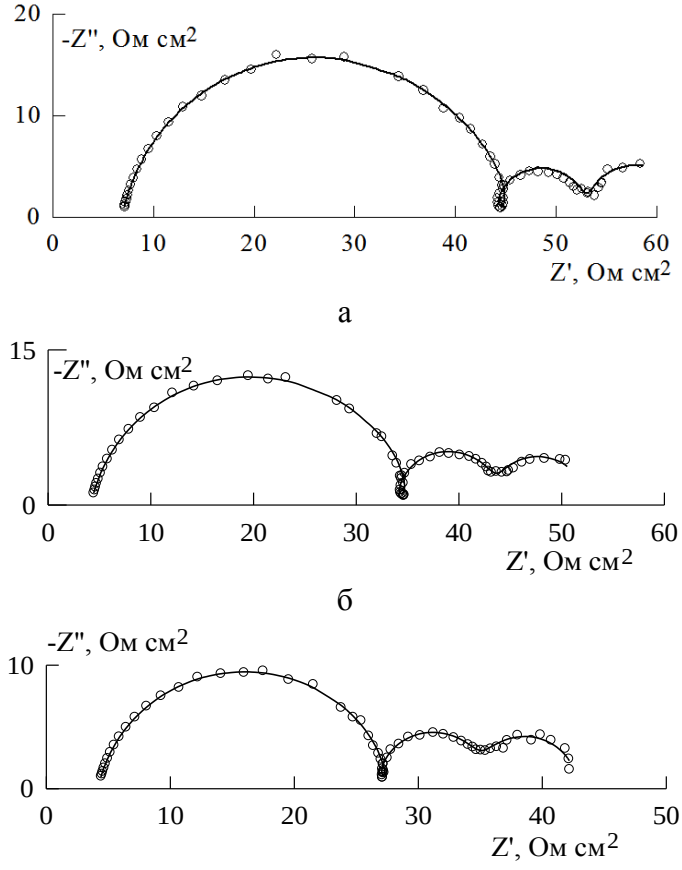
При E = -0,17 В (область «активного» растворения) график импеданса Co_2Si-электрода представляет собой три достаточно хорошо разделенные полуокружности (рис.2); между первой и второй полуокружностями имеется небольшая петля, размеры которой зависят от концентрации HF. Экспериментальные спектры импеданса описываются эквивалентной схемой A (рис.3), в которой параллельно соединены элемент постоянной фазы CPE, сопротивление переноса заряда R_{ct}, три *RC*-цепочки и одна *RL*-цепочка. В диапазоне частот от $5\cdot10^3$ Гц до $2\cdot10^{-3}$ Гц (рис.2) при минимизации суммы квадратичных отклонений $\chi^2 = (2{,}8–5{,}0)\cdot10^{-5}$ (при весовых коэффициентах, равных обратным величинам модуля импеданса для соответствующих частот).

Силицид содержит атомы металла и кремния (взаимодействующие между собой), поэтому на поверхности могут одновременно протекать процессы с участием атомов Co и Si. В связи с этим эквивалентную схему A можно рассматривать как модель двух параллельных процессов. На рис.3 показан возможный вариант разделения полной эквивалентной схемы на схемы для двух параллельных процессов.



а б

Рисунок 1 – Потенциодинамические кривые (0,5 мВ/с) для Co_2Si (а) и $CoSi_2$ (б) в растворах x М H_2SO_4 + 0,02 М HF. Сплошная линия – x = 0.25, штриховая линия – x = 0.5, штрихпунктирная линия – x = 1.0.



а

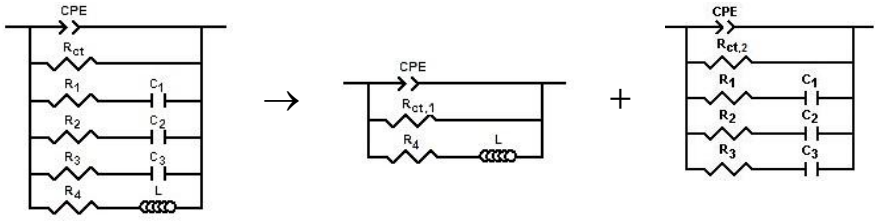
б

в

Рисунок 2 – Спектры импеданса Co_2Si в 0,5 М H_2SO_4 + x М HF в области «активного» растворения (E = -0,17 В). Точки – эксперимент, линии – расчетный импеданс для эквивалентной схемы А. Значения x: а – 0,01; б – 0,02; в – 0,05.

Таблица 1. Порядки анодных реакций по HF в растворах 0,5 М H_2SO_4 + *x* М HF и по H^+ в растворах *x* М H_2SO_4 + 0,02 М HF

E, В (н.в.э.)	*n*(HF)	*n*(H^+)
Co_2Si		
-0,21		-0,6
0,4	1,1	-0,3
1,0	1,1	-0,2
1,8	0,6	-0,4
$CoSi_2$		
0,3	2,2	~0
1,0	2,3	-0,1
1,9	1,2	-0,2



A A1 A2

Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема А для Co_2Si-электрода во фторидсодержащих растворах в области «активного» растворения и возможный вариант разделения схемы А на электрические схемы А1 и А2 для двух параллельных процессов

Для ионизации атомов кобальта можно предположить механизм

$$Co + H_2O \rightarrow CoOH_{ads} + H^+ + e \quad (1)$$

$$CoOH_{ads} \rightarrow CoOH^+ + e \quad (2)$$

аналогичный механизму растворения других металлов группы железа. В этих реакциях не участвуют фторид-ионы или молекулы HF (подобно процессам на Ni во фторидном растворе [6]).

Процессы с участием поверхностных атомов кремния можно описать механизмом, предложенным в [7]. Первоначально происходит окисление Si до двухвалентного состояния, причем при низких концентрациях HF с кремнием реагирует вода, а не HF [7]:

$$Si + H_2O \rightarrow SiOH_{ads} + H^+ + e \quad (3)$$

$$SiOH_{ads} + H_2O \rightarrow Si(OH)_2 + H^+ + e \quad (4)$$

В дальнейшем может происходить окисление до Si(IV) с участием молекул HF:

$$Si(OH)_2 + 2HF \rightarrow Si(OH)_2F_2 + H_2 \quad (5)$$

Механизм (1)–(2) согласуется с эквивалентной схемой А1, механизм (3)–(5) – со схемой А2. При обратимой реакции (1) механизм (1)–(2) приводит к *n*(H^+) = –1. Механизм (3)–(5), по-видимому, дает *n*(H^+) = 0 в силу существенной необратимости стадий из-за большого удаления от равновесного потенциала взаимодействия Si с H_2O. В результате для силицида должен наблюдаться промежуточный между 0 и –1 порядок реакции по ионам водорода, что согласуется с экспериментом (табл.1).

Список использованной литературы

1. Шеин А.Б., Аитов Р.Г. Растворение силицидов 3d-металлов во фторидсодержащих электролитах // Защита металлов. 1995. Т.31. № 6. С.648-650.

2. Шеин А.Б. Электрохимическое поведение моносилицида никеля в сернокислом электролите, содержащем фторид-ионы // Электрохимия. 1998. Т.34. № 8. С.900-903.

3. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодное окисление моносилицида железа в сернокислом фторидсодержащем электролите // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т.17. № 1. С.95-105.

4. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс NiSi-электрода в сернокислом электролите. Уточненная модель активного анодного растворения // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т.17. № 2. С.201-207.
5. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на пассивных NiSi-, FeSi- и CoSi-электродах в сернокислом фторидсодержащем электролите // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 7. С.1-10.
6. Burstein G.T., Wright G.A. The anodic dissolution of nickel. I. Perchlorate and fluoride electrolytes // Electrochim. Acta. 1975. V.20. № 1. P.95-99.
7. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions // Surface Sci. 1966. V.4. № 2. P.109-124.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ С ПРИМЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
OBTAINING SUPERHYDROPHOBIC COATINGS ON COPPER WITH THE APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS

Глухов В.Г., Поляков Н.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.
V.G. Glukhov, N.A. Polyakov, A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov

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

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)

Аннотация: Работа посвящена разработке электрохимических методов формирования супергидрофобных покрытий на меди. Супергидрофобные покрытия наносились в два этапа. На первом этапе различными электрохимическими способами на меди получали поверхность с необходимой шероховатостью. На втором этапе поверхность гидрофобизировали стеариновой кислотой. Были определены углы смачивания и исследованы коррозионные свойства полученных поверхностей, оценена их стойкость к механическим воздействиям. С точки зрения износостойкости перспективными супергидрофобными покрытиями видятся поверхности на основе композиционных покрытий Cu-SiC(нанодисперсный).
Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, супергидрофобнные покрытия
Abstract: The work is devoted to the development of electrochemical methods for formation of superhydrophobic coatings on copper. Superhydrophobic coatings were applied in two stages. At the first stage, a surface with the necessary roughness was obtained by various electrochemical methods on copper. At the second stage, the surface was hydrophobized with stearic acid. The wetting angles were determined and the corrosion properties of the surfaces obtained were investigated. Their resistance to mechanical stress was evaluated. Promising wear-resistant super-hydrophobic coatings seem to be surfaces based on composite coatings Cu-SiC(nanoparticles).
Key words: electrodeposition, composition coatings, superhydrophobic coatings

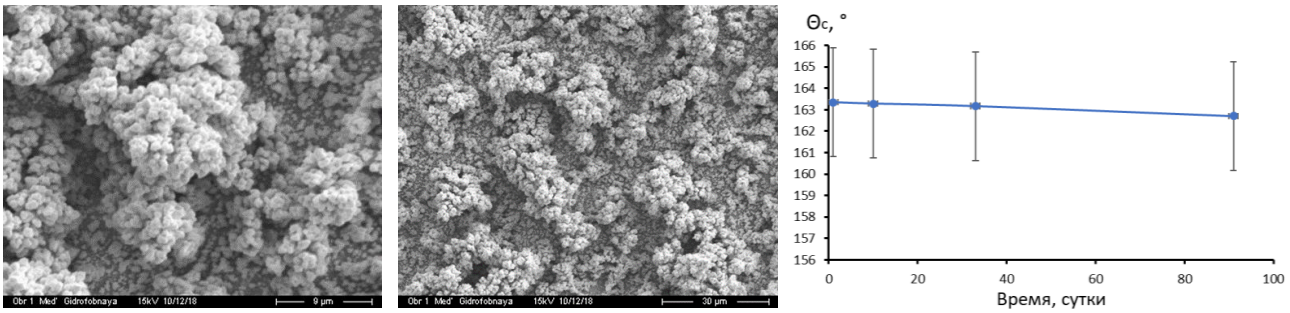
Явление супергидрофобности часто наблюдается в живой природе. Интерес к формированию супергидрофобных слоев обусловлен целым рядом их уникальных свойств. Такие водоотталкивающие поверхности способны к самоочищению, защищают от обледенения и коррозии и т.п. Получению супергидрофобных покрытий посвящены сотни научных работ и большинство из них вполне успешны. Несмотря на это, разработанные в них методы супергидрофобизации поверхностей зачастую пока не нашли своего промышленного применения. Зачастую высокая стоимость изготовления и механическая хрупкость ограничивают их применение за пределами лаборатории. Поиску решения этих проблем и посвящена данная работа.

Для создания супергидрофобности, как правило, сначала создают необходимую шероховатость поверхности, а затем на полученную поверхность наносят гидрофобизатор. В качестве гидрофобизатора в данной работе использовали раствор 10мМ стеариновой кислоты в этаноле.

Электрохимические способы формирования поверхностного слоя необходимой шероховатости имеют ряд преимуществ: высокая скорость обработки, в том числе сложнопрофилированных деталей, возможность масштабирования процесса и др. В то же время, в литературе в основном описаны методики, основанные на потенциостатическом или потенциодинамическом режимах электрохимической обработки, например [1,2], которые не позволяют обрабатывать изделия сравнительно большой площади и нетехнологичны. Покрытие с необходимой морфологией поверхности на меди получали двумя способами в гальваностатическом режиме.

Первый – заключался в электроосаждении меди на медную подложку в диффузионном режиме из электролита: 0,25М $CuSO_4$, 0,5М H_2SO_4, при катодной плотности тока 0,25 и 0,5 А/см^2 в течение 30 с последующей обработкой стеариновой кислотой. На рис. 1а,б представлена морфология поверхности осадка меди. Углы смачивания на полученных таким способом слоях составили 161^o-

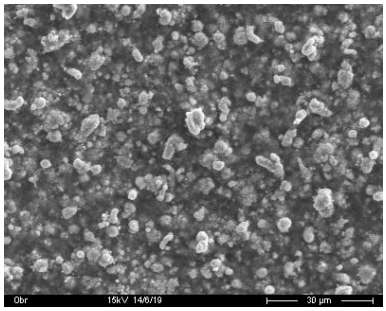
164°. Поскольку осадки сформированные в диффузионном режиме не отличаются высокой механической устойчивостью, возможно их укрепление путем подращивания на них слоя меди из того же электролита при 0,01 А/см^2 в течении 20 с. Угол смачивания при этом практически не меняется и составляет в среднем ~163°. Длительные испытания таких покрытий на меди в дистиллированной воде показали практическую неизменность их супергидрофобных свойств (рис. 1в).



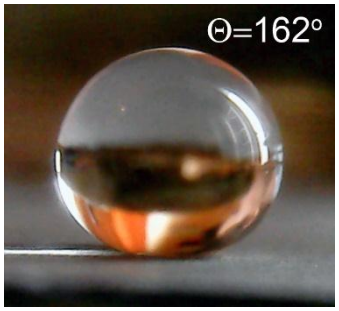
а б в

Рисунок 1 – Морфология осадка меди до обработки в стеариновой кислоте: x3000 (а), x1000 (б), изменение угла смачивания супергидрофобного покрытия на меди в дистиллированной воде (в).

Для увеличения стойкости супергидрофобных покрытий к механическим воздействиям была исследована возможность получения слоев с необходимой шероховатостью вторым способом – на основе композиционных электрохимических покрытий Cu-SiC. Осадки получали из сернокислого электролита меднения: 1M $CuSO_4$, 1M H_2SO_4, в который вводили 40 г/л нанодисперсного SiC (40-60 нм) и ЦТАБ в качестве ПАВ. Наиболее оптимальный режим электроосаждения для такого состава электролита с точки зрения получения супергидрофобных покрытий: катодная плотность тока 0,1 А/см^2, температура 25°С, механическое перемешивание. При таком режиме получаются осадки с достаточно развитой морфологией поверхности (рис. 2а) и высоким содержанием SiC (рис. 2б), что обуславливает их высокую стойкость к механическим нагрузкам. После обработки в растворе стеариновой кислоты покрытия приобретали супергидрофобные свойства, средний угол смачивания – 162°. Образцы меди с супергидрофобным покрытием на основе SiC показали сравнительно хорошую коррозионную стойкость, выдержав 84 часа в камере соляного тумана.



Элемент	Содержание	
	ат.%	масс.%
Si	5,9	6,4
Cu	23,4	59,4
C	62,5	29,1
O	8,2	5,1



а б в

Рисунок 2 – Морфология осадка Cu-SiC до обработки в стеариновой кислоте, x1000 (а), химический состав (б) и капля воды на поверхности (в) супергидрофобного покрытия Cu-SiC.

Список использованной литературы

1. Guo M., Liu M., Zhao W., Xia Y., Huang W., Li Z. Rapid fabrication of SERS substrate and superhydrophobic surface with different micro/nano-structures by electrochemical shaping of smooth Cu surface // Applied Surface Science. – 2015. – Т. 353. – С. 1277-1284.
2. Haghdoost A., Pitchumani R. Fabricating Superhydrophobic Surfaces via a Two-Step Electrodeposition Technique // Langmuir. – 2014. – Т. 30, № 14. – С. 4183-4191.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ
SUPERHYDROPHOBIC COMPOSITION ELECTROCHEMICAL ZINC COATINGS

Ботрякова И.Г., Алиев А.Д., Поляков Н.А.
I.G. Botryakova, A.D. Aliev, N.A. Polyakov

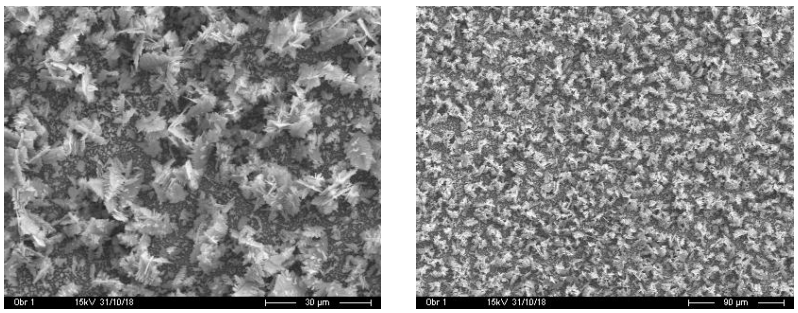
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)

Аннотация: Работа посвящена формированию супергидрофобных слоев на основе композиционных электрохимических цинковых покрытий. Исследовано влияние добавок нано- и крупнодисперсного оксида алюминия, а также фторопласта на морфологию покрытий и угол смачивания. Осадки Zn-Al_2O_3 после обработки стеариновой кислотой приобретают супергидрофобные свойства. Покрытия Zn-фторопласт супергидрофобны после термообработки при 200^{o}C. Полученные композиционные покрытия сравнительно устойчивы к механическим воздействиям.
Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, супергидрофобнные покрытия
Abstract: The work is devoted to the formation of superhydrophobic layers based on composite electrochemical zinc coatings. The effect of particals Al_2O_3 and fluoroplastic additives on the morphology of coatings and the wetting angle is investigated. Deposits of Zn-Al_2O_3 after treatment with stearic acid acquires superhydrophobic properties. Zn-fluoroplast coatings are superhydrophobic after heat treatment at 200 ° C. The resulting composite coatings are relatively resistant to mechanical stress..
Key words: electrodeposition, composition coatings, superhydrophobic coatings

Получение супергидрофобных материалов и покрытий является активно развивающимся направлением. Супергидрофобные поверхности чаще всего получают в два этапа: формирование поверхности с необходимой шероховатостью, а затем ее гидрофобная обработка. Предложено сравнительно большое количество методов создания необходимой шероховатости, в их числе электрохимические. Последние имеют некоторые преимущества – это возможность обработки изделий сложной формы, высокая скорость процесса и его масштабируемость. Однако большинство предложенных электрохимических способов формирования супергидрофобных покрытий основано на электроосаждении металла в диффузионном режиме, что позволяет получать слои с низкой стойкостью к механическим воздействиям, а зачастую и с неудовлетворительной адгезией к подложке. Это явление связано в первую очередь с тем, что сформированные в условиях диффузионных ограничений покрытия представляют собой слои из дендритных частиц. На рис. 1 показана морфология поверхности подобного цинкового супергидрофобного покрытия (до обработки гидрофобизатором), полученного из разбавленного по ионам цинка сернокислого электролита. После обработки в 10мМ растворе стеариновой кислоты в этаноле угол смачивания такого покрытия действительно превышает 150^o, однако, осадок имеет низкую механическую стойкость.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности формирования супергидрофобных покрытий на цинке на основе композиционных электрохимических покрытий стойких к истиранию.

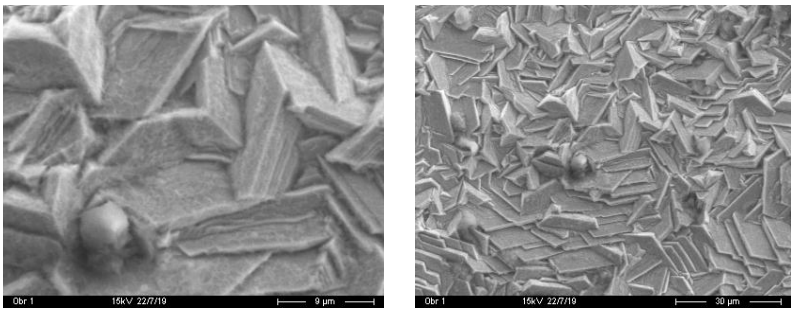
Электроосаждение проводили из раствора следующего состава (г/л): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 250, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 80, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 40, в который вводили нано- и крупнодисперсные частицы Al_2O_3, ~40 нм и 10 мкм соответственно, а также фторопласт-4Д. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии применяли механическое перемешивание, а в случае добавки фторопласта дополнительно вводили ЦТАБ в качестве ПАВ. Электроосаждение проводили при катодной плотности тока 30-40 А/дм^2 и температуре 20^{o}C.



а б

Рисунок 1 – Морфология поверхности цинкового супергидрофобного покрытия, полученного электроосаждением в диффузионном режиме: х1000 (а), х300 (б).

На рис. 2а,б показана морфология поверхности супергидрофобных покрытий Zn-Al_2O_3, из растворов с концентрацией добавок нано- и крупнодисперсных частиц 12 и 20 г/л соответственно, после обработки в 10мМ растворе стеариновой кислоты в этаноле. Угол смачивания таких покрытий составляет 152-157^o. При этом покрытия компактны и сравнительно стойки к механическим воздействиям, что определяется, в том числе, включениями оксида алюминия (рис. 2в).

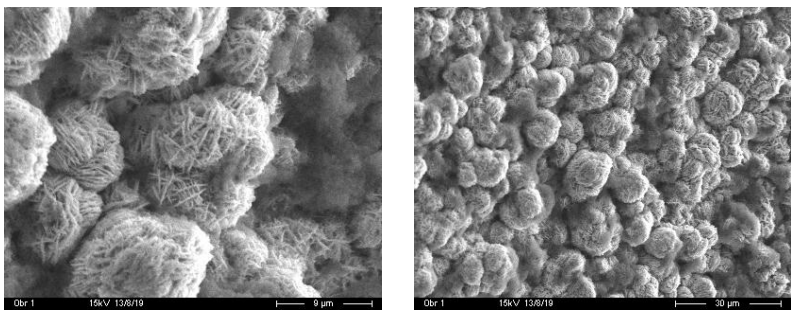


а б

Элемент	Содержание	
	ат.%	масс.%
Zn	58,7	86,2
Al	3,6	2,2
C	21,7	5,8
O	16,0	5,8

в

Рисунок 2 – Морфология супергидрофобного композиционного покрытия Zn-Al_2O_3: х3000 (а), х1000 (б); и химический состав его поверхностного слоя (в).



а б

Элемент	Содержание	
	ат.%	масс.%
Zn	33,3	67,8
F	29,0	17,2
C	29,7	11,0
O	8,0	4,0

в

Рисунок 3 – Морфология супергидрофобного композиционного покрытия Zn-фторопласт: х3000 (а), х1000 (б); и химический состав его поверхностного слоя (в).

Покрытия, полученные из электролита с добавкой фторопласта, приобретают супергидрофобность после термообработки при 200^{o}C в течение 1 ч без какой-либо дополнительной обработки стеариновой кислотой. На рис. 3а,б показана морфология таких покрытий Zn-фторопласт. Осадки содержат сравнительно большое количество фторопласта (рис. 2в), что, по-видимому, и определяет их супергидрофобные и физико-механические свойства.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ Cr (III)
ELECTRODEPOSITION OF COMPOSITE CHROMIUM COATINGS FROM ELECTROLYTES BASED ON CR (III)

Поляков Н.А.
N.A. Polyakov

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

Аннотация: Представлен обзор имеющихся данных о процессах формирования композиционных электрохимических покрытий из растворов на основе соединений Cr(III), свойствах образующихся осадков и факторах, влияющих на них. Показана возможность получения хромовых композиционных покрытий из растворов Cr(III) с широким кругом функциональных свойств.
Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, хромирование
Abstract: A review of the available data on the processes of the formation of composite electrochemical coatings from solutions based on Cr (III) compounds, the properties of the precipitation formed and the factors influencing them is presented. The possibility of obtaining chromium composite coatings from Cr (III) solutions with a wide range of functional properties is shown.
Key words: electrodeposition, composition coatings, chrome plating

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), содержащие в качестве второй фазы твердые оксиды, карбиды, нитриды металлов, твердые смазки используются для придания поверхностям деталей машин необходимых функциональных свойств: твердости, абразивной стойкости, сопротивления износу и др. Упрочнение поверхностей прессформ, штоков, поршневых колец осуществляется нанесением хромовых покрытий, служебные свойства которых могут быть улучшены путем соосаждения с хромом частиц дисперсной фазы. Вместе с тем, получение КЭП из электролитов Cr(VI) затруднено вследствие образования в процессе электроосаждения на поверхности катода довольно толстой пленки из продуктов промежуточного восстановления ионов хрома, которая является структурно-механическим барьером для включения частиц второй фазы в осадки хрома. В связи с этим, для замены процессов износостойкого хромирования разрабатывались технологические решения нанесения КЭП на основе никеля или железа, некоторые из них нашли применение, например, в автомобильной промышленности.

Развитие технологии синтеза наночастиц, их относительная доступность привели к попыткам промышленного использования в гальванотехнике в качестве второй фазы нанодисперсных порошков, поскольку на основе лабораторного опыта предполагается, что это позволяет получать лучшие результаты при меньшем массовом содержании частиц в растворе-суспензии. В частности, в промышленности уже сравнительно давно в качестве таких добавок для электролитов хромирования на основе Cr(VI) стали активно использовать детонационные наноалмазы, положительно влияющие на механические свойства осадков хрома. Однако сведения о включении как частиц наноалмазов, так и ряда других частиц нано- и субмикронного размера, в хромовые покрытия неоднозначны. Многие исследователи полагают, что наночастицы не включаются в осадки хрома, но положительно влияют на структуру покрытия в результате изменения концентрационно-диффузионного режима и кинетики процесса осаждения в целом.

Известной альтернативой высокотоксичным электролитам хромирования на основе Cr(VI) являются растворы Cr(III). При осаждении хромовых покрытий из растворов Cr(III) на поверхности катода маловероятно образование прочной «катодной» пленки, что может способствовать включению частиц второй фазы в покрытие. Однако, как известно,

процессам хромирования из растворов Cr(III) свойственны низкий выход по току хрома, необходимость разделения катодного и анодного пространств (для предотвращения окисления на аноде Cr(III) до Cr(VI)), нестабильность самих растворов Cr(III) во времени. Исследования процессов хромирования из растворов Cr(III) ведутся не один десяток лет, и нерешенность этих проблем в течение длительного времени во многом дискредитировали идею использования растворов трехвалентного хрома для нанесения хромовых покрытий. Термин «трехвалентное хромирование» стал отчасти именем нарицательным. Но с начала 2000-х г.г. в связи с ограничениями, вводимыми в разных странах в области использования растворов шестивалентного хрома, усиливающемуся вниманию к экологическим аспектам гальванических технологий, возрос интерес к поиску технологических решений проведения процесса хромирования из растворов на основе соединений Cr(III), как к одной из возможных альтернатив замены стандартных электролитов Cr(VI). На сегодняшний день разработан ряд коммерчески пригодных электролитов хромирования на основе Cr(III), которые позволяют, как минимум, наносить защитно-декоративные хромовые покрытия. Некоторые из этих электролитов успешно применяются в промышленности.

В конце 1990-х – начале 2000-х г.г. в работах А.А. Едигаряна и Ю.М. Полукарова было показано, что одной из альтернатив стандартным электролитам хромирования могут быть сульфатно-оксалатные растворы Cr(III), использование которых позволяет минимизировать вышеперечисленные недостатки «трехвалентного хромирования» [1,2]. В процессе эксплуатации этих растворов не требуется разделения катодного и анодного пространств, выход по току хрома достигает 25…30%, электролиты стабильны в работе и позволяют наносить толстослойные осадки хрома до 300 мкм и более.

Однако к настоящему времени число работ по КЭП из растворов-суспензий на основе Cr(III) по-прежнему весьма ограничено, в литературе имеется сравнительно мало сведений об их свойствах, кинетике и механизме формирования. Развитие работ этого направления является актуальной задачей в связи с их высокой практической значимостью.

Кроме того, в отличие от кристаллических осадков хрома из растворов Cr(VI) с четко выраженной ориентацией кристаллов по оси [111], покрытия из растворов Cr(III) аморфны, содержат фазу карбидов хрома и продукты неполного восстановления органических добавок, и механизм включения частиц в такие системы и их свойства представляют самостоятельный интерес.

В докладе обобщены имеющиеся сведения о процессах формирования КЭП из растворов-суспензий на основе соединений Cr(III), свойствах образующихся осадков и факторах, влияющих на них. Основные данные, приведенные в работе, получены при исследовании процессов электроосаждения хромовых КЭП из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr(III), как одних из наиболее подходящих для этих целей [3].

Проводя сравнительный анализ литературных сведений о КЭП из электролитов-суспензий на основе Cr(VI), которые более подробно изучены, чем КЭП из растворов-суспензий на основе Cr(III), и полученных нами результатов, в первую очередь следует отметить существенно большее количество включений отдельных типов дисперсных частиц в осадки хрома из растворов-суспензий на основе соединений Cr(III). Известно, что вызывает значительное затруднение получение КЭП из электролитов-суспензий Cr(VI) с добавками частиц керамики, например, содержание частиц Al_2O_3, размером 5-10 мкм в таких осадках не превышает 1,0-2,0 масс.%, а нанодисперсный Al_2O_3 и вовсе не включается в заметном количестве. В то же время из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr(III) частицы оксидов, карбидов, нитридов металлов включаются в осадок в несколько раз больше.

При том, что литературные сведения о механизме влияния частиц второй фазы на процесс хромирования и свойства покрытий сильно разнятся, проведенные исследования влияния температуры раствора-суспензии на содержание второй фазы в хромовых КЭП, по-видимому, дают основания утверждать, что в процессе получения КЭП из растворов-суспензий на основе соединений Cr(III), также как и в растворах-суспензиях Cr(VI),

ключевую роль играет наличие на растущей поверхности хромого осадка пленки продуктов промежуточного восстановления ионов хрома и органических лигандов.

Электроосаждение хрома из растворов Cr(III) также сопровождается образованием на поверхности электрода пленки адсорбированных оксогидроксокомплексов хрома, которая, однако, не настолько прочна и может способствовать включению второй фазы в покрытие путем создания вместе с хемосорбированными гидроксидными соединениями на поверхности частиц дисперсной фазы прослоек, прочно связанных с обеими поверхностями, и закреплению, таким образом, частиц на поверхности растущего осадка. Подтверждением этому служит сравнительно большой процент включений в осадки хрома из концентрированных сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr(III) частиц Al_2O_3, SiC, нитридов Nb и Ta, SiO_2, на изменение состояния поверхности которых указывает изменение кислотности растворов-суспензий.

В этой связи значимым фактором для формирования хромовых КЭП из растворов-суспензий Cr(III) является степень гидрофильности дисперсной фазы. Так использование наночастиц Al_2O_3, гидрофилизированных в процессе очистки наноалмазов, предельно гидрофильных частиц SiO_2 приводит к образованию КЭП с максимальным из исследованных добавок процентом включений. Для сравнения, методом микрорентгеноспектрального анализа алюминий не фиксируется в осадках хрома, полученных из стандартных электролитов хромирования на основе Cr(VI) с добавкой нанодисперсного Al_2O_3 более 5 г/л, в то время как в покрытиях из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) обнаруживается на уровне 1-2 ат.% уже при концентрации той же добавки менее 2 г/л. Известно, что наноалмаз в хромовые покрытия из электролитов Cr(VI) практически не включается, его определение часто находится на уровне приборных возможностей, в то же время наночастицы алмаза и алмазсодержащей шихты содержатся в количестве до 10-20 ат.% в хромовых КЭП из растворов на основе Cr(III) с концентрацией добавки 1-2 г/л.

Введение же в растворы Cr(III) добавок гидрофобных частиц, например, таких как MoS_2 или фторопласт, не приводит к образованию соответствующих КЭП. В процессе электроосаждения наблюдается сильная флотация частиц пузырьками водорода и кислорода, выделяющимися на катоде и аноде. Введение же ПАВ для смачивания поверхности частиц вызывает прекращение процесса осаждения хрома.

Немаловажную роль в процессе электроосаждения КЭП из растворов Cr(III) играет электропроводность частиц дисперсной фазы. Проводящие и полупроводящие нитриды, карбиды включаются в осадки в большем количестве, вызывая увеличение шероховатости покрытий. Частицы диэлектриков, блокируя поверхность, увеличивают поляризацию процесса и приводят к формированию более сглаженных осадков хрома.

Повышенное количество включений в хромовые КЭП из растворов-суспензий Cr(III) определяет улучшенные физико-механические свойства таких покрытий. Микротвердость КЭП с наночастицами SiC, Al_2O_3, SiO_2 составляет 10-11 ГПа, а с наноалмазами до 15-20 ГПа. Износостойкость таких покрытий, определенная по методу Табера, превосходит стойкость к истиранию чистых хромовых покрытий полученных из электролитов на основе Cr(VI) в 2,5-3,0 раза.

Обнаружено, что хромовые КЭП из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) с добавками наночастиц нитридов Nb и Ta, имеющие сравнительно невысокие физико-механические показатели и развитую поверхность вследствие высокой проводимости частиц, могут быть основой для формирования супергидрофобных покрытий. Данные покрытия обработанные, например, стеариновой кислотой имеют угол смачивания более 150^o.

Меньшая агрессивность растворов Cr(III) и наличие на поверхности растущего осадка «катодной» пленки меньшей толщины по сравнению с процессами хромирования на основе Cr(VI) позволяет исследовать возможность использования для электролитов «трехвалентного» хромирования специальных добавок, улучшающих защитно-декоративные свойства покрытий.

В частности была показана возможность формирования качественных хромовых

покрытий из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) с добавками водорастворимых мономеров: капролактама, анилина и акриламида, – способных электрополимеризоваться [4]. Сравнение данных микрорентгеноспектрального анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа о химическом и фазовом составе хромовых покрытий из электролитов с добавками позволяет сделать вывод, что вводимые в раствор добавки включаются в покрытие, в том числе в виде полимерных структур. Данные добавки в концентрации до 0,5 г/л могут быть использованы для получения блестящих защитно-декоративных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III). Кроме того, добавки капролактама и акриламида увеличивают защитную способность хромовых покрытий, в первую очередь за счет снижения количества и размера пор.

Таким образом, использование растворов Cr(III) позволяет использовать их для получения хромовых КЭП с широким кругом функциональных свойств.

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. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhodtseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates // Electrochimica Acta. – 2002. V. 47. Iss. 17. – P. 2775-2786.

3. Поляков Н.А. Формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) // Электрохимия. – 2016. Т. 52. № 9. – С. 963-979.

4. Vetlugin N.A., Polyakov N.A. Influence of water-soluble monomers on the corrosion protective ability of chromium coatings from Cr(III)-based solutions // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2018. Vol. 7. №4. – P. 570-581.

УДК 66.081.63
ББК 35.20

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА
THE PROCESS OF OBTAINING SORBENT BY ELECTROLYSIS AT HIGH CURRENT DENSITIES

Данилова Г.Н.[1], Горелова Е.И.[2], Горелов И.С.[2]
G.N. Danilova [1], E.I. Gorelova [2], I.S. Gorelov [2]

[1]*Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I (Россия, г.Воронеж),*
[2]*ООО «АКВА» (Россия, г.Воронеж)*
[1]Voronezh State Agricultural University named after Emperor Peter I (Voronezh, Russia),
[2]OOO "AQUA" (Voronezh, Russia)

Аннотация: В настоящей работе рассмотрено применение гидроксида железа (II) в качестве сорбента при обезвреживании хромсодержащих сточных вод. Получение редокс –сорбента осуществляли методом электролиза с использованием стержневого бездиафрагменного электролизера. Изучено влияние плотности тока и концентрации электролита NaCl на выход железа (II) по току.
Ключевые слова: редокс-сорбент гидроксид железа (II), сточные воды, электролиз, стержневой бездиафрагменный электролизер
*Abstract:*In this scientific work, the use of iron (II) hydroxide as a sorbent in the neutralization of chromium-containing sewage water is considered. Obtaining the redox-sorbent was carried out by electrolysis using rod electrolyzer without diaphragm. The effect of the current density and concentration of the electrolyte NaCl on the iron (II) current yield have been studied.
Key words: redox-sorbent Fe (II), sewage water, electrolysis, rod electrolyzer without diaphragm

Одной из основных задач охраны окружающей среды является разработка новых рациональных технологий очистки промышленных сточных вод от ионов токсичных металлов. Наиболее остро стоит проблема удаления соединений Cr (VI), которые будучи очень сильными окислителями, при попадании в организмы человека или животных крайне негативно влияют на их жизнедеятельность, вызывая заболевания различной тяжести. Эти соединения являются одним из основных компонентов стоков гальванических производств [1].

Среди различных способов очистки от ионов тяжелых металлов наибольшее распространение получили реагентные методы, основанные на осаждении их малорастворимых гидроксидов. Однако эти методы приводят к большим материальным затратам и дополнительной минерализации очищенной воды, что не позволяет создать систему замкнутого водоснабжения.

Известные же сорбционные процессы очистки стоков анионитами вызывают интенсивную деструкцию сорбентов вследствие окисления хроматами, а метод электрокоагуляции весьма энергоемок из-за пассивации электродов и не позволяет достичь предельно допустимой концентрации хрома в очищенной воде.

Перспективным направлением в очистке вод является комбинирование химических и физико-химических методов, одними из которых являются мембранные.

Мы считаем, что комбинирование электролизного метода получения редокс-сорбента $Fe(OH)_2$ и восстановления им Cr(VI) с его последующим отделением в виде $Cr(OH)_3$ ультрафильтрацией позволит устранить недостатки, характерные для реагентной, ионообменной и электрокоагуляционной очистки вод и создать условия для замкнутого водооборота.

Целью данной работы является исследование влияния плотности тока на процесс получения редокс-сорбента.

Исследования проводились на бездиафрагменном электролизере стержневого типа [2], который позволял вести электролиз при постоянной площади электродов и регулируемом межэлектродном зазоре. Исследования проводили в гальваностатическом режиме.

Известно[3.4], что на пути интенсификации электролиза существует барьер в виде пассивации анода. Это приводит не только к росту энергозатрат, но, в некоторых случаях, делают электролиз практически неосуществимым.

Попытки применить переполюсовку (реверс тока) или внедрение механических приспособлений, позволяющих снять отложения с электродов не увенчались успехом и на деле оказались полумерами.

При проведении экспериментальных исследований в качестве депассивирующего фактора использовался раствор поваренной соли с концентрацией NaCl от 0,1 до 5%.

При этом скорость электролита в межэлектродном пространстве достигла 5-7 м/с. Концентрация ионов железа (II) и железа (III) определялась в непрерывном и автоматическом режиме [5].

Полученные результаты подтверждаются фотографиями срезов (рис.1). В случае содержания в растворе NaCl 0.05% наблюдается полное покрытие поверхности электрода образующимися оксидами (рис.1а).

а б в

Рисунок 1 – Фотографии срезов с торца анода. Концентрация NaCl, %: а – 0.05, б – 1.0, в – 3.0

В случае содержания в растворе NaCl как 1, так и 3% (рис.1б,в), поверхность электрода блестящая (с полным отсутствием пассивации) с выступами, которые связаны, по-видимому, с неоднородностью кристаллической решетки железа. Присутствие хлорид-ионов в растворе при анодном растворении железа является как раз тем случаем, по мнению авторов [3], когда анион участвует не только в процессе хемосорбции, но и в процессе получения ионов железа.

Для оценки оптимальной плотности тока была снята зависимость выхода железа (II) по току от плотности тока в растворе хлорида натрия различной концентрации при 25°С (рис.2).

При повышении плотности тока с 0,25 до 0,75 А/см^2 наблюдается линейный рост значений выхода железа (II) по току с 42,6 до 76,5%. При плотности тока 1,5 А/см^2 величина выхода железа (II) по току становится максимальной и достигает 93,8%. Дальнейший рост плотности тока до 2 А/см^2 приходит к снижению этой величины до 78,3%.

Из рис. 2 следует, что нижний предел плотности тока составит 0,75 А/см^2, а верхний – 2 А/см^2. Для уточнения верхнего предела плотности тока и подтверждения величины нижнего предела нами построена зависимость удельных энергозатрат $W, \frac{Вт \cdot ч}{г}$ при получении гидроксида железа (II) от плотности тока (рис.3). Зависимость имеет экстремальный характер с минимумом при плотности тока 1 А/см^2 , которую можно считать оптимальной.

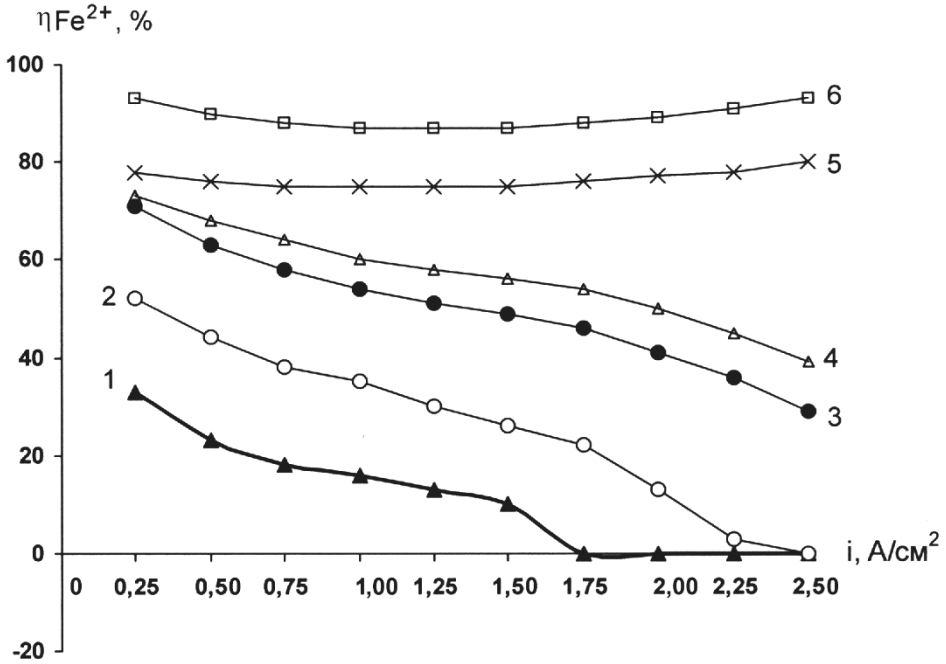


Рисунок 2 – Зависимость выхода железа (II) по току ($\eta_{Fe^{2+}}$) от плотности тока (i) при различных концентрациях хлорида натрия (С) % : 1 – 0,05, 2 – 0,10, 3 – 0,30, 4 – 0,50, 5 – 1,00, 6 – 3,00

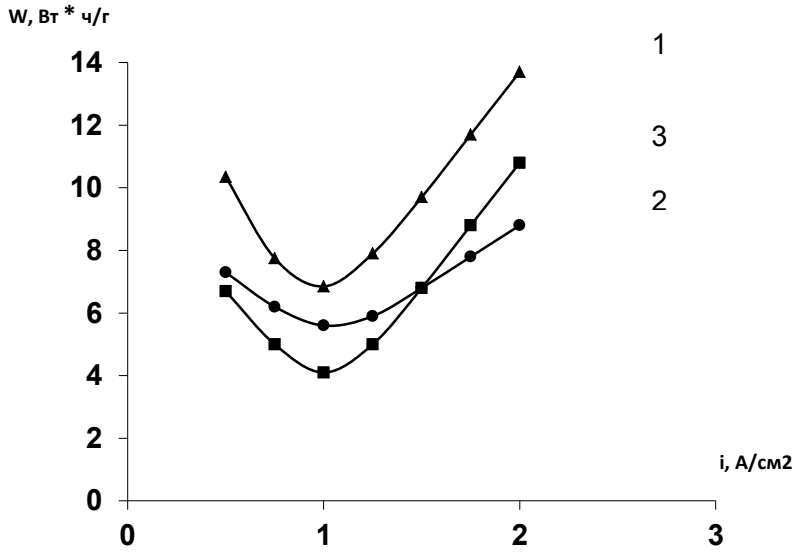


Рисунок 3 – Зависимость удельных энергозатрат (W) при получении железа (II) электролизом от плотности тока (i) при различных концентрациях хлорида натрия,% : 1 – 1,00, 2 – 2,00, 3 – 3,00

С повышением плотности тока от 0,5 до 1 А/см^2 удельные энергозатраты снижаются с 10,4 до 6,9; с 7,2 до 5,6; с 5,6 до 4,2 Вт·ч/г соответственно для 1, 2 и 3%-ных растворов хлорида натрия. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к росту удельных энергозатрат. Например, увеличение плотности тока до 1,5 А/см^2 приводит к росту удельных энергозатрат до 9,8 и 6,8 Вт·ч/г при 1 и 3%-ных растворах хлорида натрия. Из рис. 3 следует также, что рабочая плотность тока расположена в интервале 0,75-1,25 А/см^2 для 1-3%-ных растворов хлорида натрия.

Таким образом полученные данные позволяют считать, что рациональными параметрами процесса получения высокоэффективного редокс–сорбента являются: плотность тока-0,75-1,25А/см^2; линейная скорость – 5-7 м/с, температура – 30-40º С.

Список использованной литературы

1.Соколов Е.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами/Э.М.Соколов, В.М.Панарин, Е.М.Рылеева//Экология и промышленность России, ноябрь, 2008.- С.4-6.
2. Данилова Г.Н. Технологические особенности получения высокоэффективного сорбента для очистки хромсодержащих сточных вод / Г.Н. Данилова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1. – Вып.3. – С.830 – 833.
3. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А.Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
4. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – 3-е изд., доп. и перераб. – Киев: Наукова думка, 1980. – 564 с.
5.Данилова Г.Н., Котов В.В., Горелов И.С. Автоматизированный метод фотоэлектроколориметрического определения ионов железа в водных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – №5, 2005, Т.71. – С. 6-8.

References

1. Sokolov E.M.. Anthropogenic Pollution by Heavy Metals /E.M. Sokolov, V.M. Panarin, E.M. Rileyeva// Ekologiya i Promyshlennost' Rossii, november, 2008.- P.4-6.
2. Danilova G.N. Technological Peculiarities of Highly –Effective Sorbent Obtaining for Chromecontaining Sewage Purification./ G.N. Danilova // Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. – 2001. –V.1. – Publ.3. – P.830 – 833.
3. Proskuryakov V.A. Chemical Waste water Treatment / V.A. Proskuryakov, L.I. Schmidt. – Leningrad.: Khimiya, 1977. – 464 p.
4. Kul'skiy L.A. Theoretical Foundations and Technology of Water Conditioning / L.A. Kul'skiy. - 3rd ed., Ext. and reslave. - Kiev: Naukova Dumka, 1980 .-- 564 p.
5. Danilova G.N., Kotov V.V., Gorelov I.S. Automated Method for Photoelectrocolorimetric Determination of Iron Ions in Aqueous Solutions // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – №5, 2005, V.71. – P. 6-8.

Секция «Экологические аспекты исследований»

УДК 621.899
ББК 35.514

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ИХ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
RESTORATION OF PROPERTIES OF PROCESSED OILS FOR THEIR REPEATED USE

Остриков В.В., Вязинкин В.С., Забродская А.В., Жерновников Д.Н.
V.V. Ostrikov, V.S. Vyazinkin, A.V. Zabrodskaya, D.N. Zhernovnikov

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)
Federal State Budgetary Institution "All-Russian Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture" (Tambov, Russia)

Аннотация: Определена возможность удаления растворенных примесей, смол, топлив из отработанных масел. Рассмотрена возможность обогащения очищенных масел присадками.
Ключевые слова: отработанное масло, очистка, восстановление, присадки.
Abstract: The possibility of removing dissolved impurities, resins, fuels from waste oils was determined. The possibility of enrichment of refined oils with additives is considered.
Keywords: waste oil, refining, recovery, additives.

Технология продления сроков служб позволяет увеличить ресурс работающего моторного масла в 1,5 - 2 раза. Однако, к 350 - 400 мото-часам наработки моющее-диспергирующие, антиокислительные, противоизносные присадки и т.д. вырабатываются более чем на 50 %, что ведет к увеличению износа деталей машин при дальнейшем использовании масла [1, 2, 3].

Такие масла подлежат сливу, глубокому воздействию по удалению продуктов старения и облагораживанию присадками. Подобный подход позволяет возвратить масла в режим эксплуатации по прямому назначению с ограниченным ресурсом использования [4, 5].

Система, состоящая из жидкости, в общей массе которой имеются мелкие диспергированные частицы, должна рассматриваться как гетерогенная. В нашем случае, отработанное моторное масло – полидисперсная система, так как размер частиц, содержащихся в масле, варьирует в значительных пределах. По степени раздробленности частицы загрязнений подразделяют по группам. Для среднезернистых загрязнений (d = 10 мкм) рекомендуется применять фильтрацию или центрифугирование, для мелкодисперсных (d = 0,5...5 мкм) - суперцентрифугу или спецочистку [6].

В отработанном моторном масле диспергированы загрязняющие примеси органического и неорганического происхождения, содержатся оставшиеся несработанные присадки. Размер индивидуальных частиц загрязнений масла находится в пределах от десятых долей до 100 мкм и более. Их массовая доля в отработанном моторном масле достигает 1...3 %, из них более 80 % - продукты окислительной полимеризации.

Анализ результатов исследований на основе существующих теоретических представлений о "механизме" стабилизации мелкодиспергированного взвешенного состояния частиц нерастворимого осадка (смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов) позволил сформулировать систему требований к новому способу очистки отработавших масел:

- простота и доступность как в части технологии, так и в части технических средств;
- энергоемкость процесса и материалоемкость оборудования, соответствующая уровню, достигнутому в мировой практике, и лучшим образцам других отраслей народного хозяйства страны;
- отсутствие затруднений утилизации образующихся при очистке отходов.

Для понимания сущности поставленных задач необходимо сделать некоторые пояснения.

В целях снижения интенсивности загрязнения деталей двигателей углеродистыми отложениями моторные масла должны обладать эффективными моюще-диспергирующими свойствами (при этом под диспергирующей способностью масла понимается свойство масла препятствовать слипанию частиц загрязнений, удерживать их в состоянии устойчивой суспензии).

Очистка отработанного моторного масла с использованием разделяющих агентов предусматривает применение моноэтаноламина, карбамида и различного рода растворителей. Кратко сущность разработанного технологического процесса, происходящего в масле при его обработке водным раствором моноэтаноламина и мочевины, состоит в следующем.

Введенный в масло агент равномерно распределен по всему объему очищаемого продукта. В процессе перемешивания коагулируют диспергированные в отработанном масле загрязнения, которые располагаются на поверхности глобул агента. Это первая стадия процесса. Далее образовавшаяся смесь под давлением направляется в дросселирующее устройство, в котором скорость потока резко возрастает, а давление внутри потока снижается ниже давления насыщенных паров воды.

Испарение воды осуществляется равномерно с поверхности глобул, при этом уменьшается их объем, растет концентрация раствора. Загрязняющие масло продукты адсорбируются на поверхности образующихся глобул агента и удаляются вместе с ним из масла центрифугированием. Именно кратковременность воздействия агента обеспечивает сохранение основных эксплуатационных свойств масла, в целом, и активной части содержащихся присадок, в частности.

В процессе очистки имеет место образование соединений агента, например карбамида, с органической частью присадок, обволакивающих загрязнения и препятствующих их коагуляции. Частицы агента при взаимодействии с органическим компонентом перегруппировываются, образуя структуру, состоящую из шестигранных призм, примыкающих плоскостями друг к другу. При такой перегруппировке, независимо от типа присоединяемого вещества, образуется одна и та же структура с одинаковым расположением молекул агента и расстоянием между ними. Между плоскостями призм возникают каналы, заполняемые молекулами присоединяемого вещества. Поперечное сечение каналов составляет 0,6 нм в ширину и 0,5 нм в узкой части. Углеводороды с прямой цепью имеют поперечное сечение 0,4 нм и поэтому легко образуют комплексное соединение с агентом. Моюще-диспергирующие присадки, обволакивающие частицы загрязнений и препятствующие их коагуляции, имеют в своем составе алкильную цепь. Такое строение молекул присадок способствует образованию аддуктов с агентом. Адсорбируясь на поверхности гранул и кристаллов агента, моюще-диспергирующие присадки увлекают и удерживаемые ими частицы загрязнений, в том числе, асфальтены, карбены и карбоиды, что составляет вторую стадию процесса.

Повышение ресурса отработанных масел требует очистки их от загрязнений, в том числе, удаления топливных фракций, обезвоживания и восстановления ресурса посредством введения присадок. Отметим, что разработка метода удаления топливных фракций - это одна из важнейших инновационных задач, связанная с восстановлением функционального ресурса отработанных масел.

Наличие топливных фракций ухудшает вязкостно-температурные характеристики масел, снижает температуру вспышки и смазывающие характеристики, и, в целом, делает масла ограниченно пригодными к повторному применению. В частности, загрязненность масел в меньшей степени ухудшает его противоизносные и противозадирные свойства, чем снижение вязкостных характеристик до браковочных значений.

Известные методы повышения ресурсных характеристик масел не дают ощутимых результатов. Они, как правило, высоко материало – и энергоемки. Требовался поиск

принципиально новых методов, базирующихся на кратковременном высокотемпературном воздействии, способствующем созданию необходимых вязкостных характеристик в зоне испарения топливных фракций.

В связи с этим нами разработан принципиально новый рабочий орган испарителя топливных фракций из восстанавливаемых масел, основанный на методе индукционного нагрева рабочей поверхности испарителем. Индукционный нагрев позволяет получить высокую удельную поверхностную мощность (до 60 квт/м^2), обеспечивая тем самым удаление топливных фракций за один проход через испаритель с объемной скоростью 0,1 м^3/ч.

Восстановление функционального ресурса отработанных масел связано не только с удалением загрязняющих продуктов – воды, компонентов топливных фракций и продуктов окисления, но и доведением до рабочей концентрации выработанных антиокислительных, нейтрализующих и других многофункциональных присадок. В частности, масла групп $В_2$ и $Г_2$ содержат в различных комбинациях многофункциональные присадки ВНИИ НП – 360 (продукт взаимодействия алкилфенолята Ba и диалкилфенилдитиофосфата цинка в соотношении 2,5 : 10) или С-150 (300), ВНИИ НП – 354 (раствор диалкилфенилдитиофосфата в масле) или ДФ – 11 (масляный раствор диалкилдитиофосфата цинка, полученный на основе н-бутанола и 1 – этилгексанола), а также противоизносные присадки типа ПМС – 200А (ПМС – многозольный сульфонат Ca, получаемый на основе сульфокислот масляных фракций). Учитывая, что присадки к маслам не всегда совместимы, и имея в виду высокую совместимость С – 150 и ДФ – 11, именно они рекомендуются нами для восстановления основных эксплуатационных характеристик очищенных (восстановленных) отработанных масел.

Анализ литературных данных и наши экспериментальные результаты показали, что уменьшение содержания активных элементов присадок в работающем масле аналогично характеру изменения щелочного числа. Так, содержание P, Zn и Ba в свежем моторном масле М-10$Г_2$ составляет соответственно 0,06; 0,06 и 0,45 масс. %. Браковочные нормы – 0,25 масс. % по Ba и 0,02 масс. % по Zn и P, т. е. в зоне браковочных норм по щелочному числу – 2,5 мг КОН/г.

Разработаны и апробированы методы расчета количества вводимых присадок. Учитывая, что щелочность масла является наиболее информативным и легко оцениваемым показателем состояния присадок в масле, целесообразно использовать этот показатель во взаимоувязке с содержанием активных элементов (P, Zn, Ba, Ca) для оценки качества масла.

Список использованной литературы

1. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. М.: Химия. 1989. 432 с.
2. Остриков В.В. Методы и средства сохранения эксплуатационных свойств моторных масел // Техника в сельском хозяйстве. 1999. № 5. С. 14 - 17.
3. Братков А.А. Теоретические основы химмотологии. М.: Химия. 1985. 320 с.
4. Остриков В.В. Восстановление отработанного моторного масла для повторного использования в ДВС // Двигателестроение. 1999. № 3. С. 30 - 33.
5. Остриков В.В. Восстановление эксплуатационных свойств моторного масла. Теоретические предпосылки // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 1. С. 24 – 26.
6. Вигдорович В.И., Залиханов М.Ч., Остриков В.В., Князева Л.Г. и др. Снижение экологической опасности отработанных масел путем их переработки и утилизации. Тамбов: Издательство Першина Р.В. 2012. 164 с.

УДК 541.183
ББК

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОРБЦИИ ГЛАУКОНИТОМ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
SOME ASPECTS OF METAL GLAUCONITE SORPTION FROM WATER SOLUTIONS

Алехина О.В.
O.V. Alekhina

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 сорбция катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) глауконитом Бондарского месторождения из проточных растворов. Исследования проведены в однокомпонентных ($MeSO_4$) и трехкомпонентных (Me_ISO_4 + $Me_{II}SO_4$ + $Me_{III}SO_4$) растворах. В часть растворов вводили 1,2 $\cdot 10^{-3}$ моль/л $NaNO_3$. Линейная скорость потока составляла 0,3 и 0,5 м/ч, а высота слоя сорбента – 0,5 см.
Ключевые слова: сорбция, глауконит, железо, кобальт, никель, поток, посторонний электролит.
Abstract. Sorption of Fe (II), Co (II) and Ni (II) cations by glauconite from the Bondar field from flow-through solutions was studied. The studies were carried out in one-component ($MeSO_4$) and three-component (Me_ISO_4 + $Me_{II}SO_4$ + $Me_{III}SO_4$) solutions. 1.2 $\cdot 10^{-3}$ mol/l $NaNO_3$ was introduced into a part of the solutions. The linear flow rate was 0.3 and 0.5 m/h, and the height of the sorbent layer was 0.5 cm.
Key words: sorption, glauconite, iron, cobalt, nickel, flow, indifferent electrolyte.

Значительный интерес представляет исследование сорбционной способности природных сорбентов. Природные сорбенты, как правило, характеризуются высокой экологичностью, наличием богатых месторождений, малыми затратами на извлечение в местах залегания (открытые разработки) и обогащение [1].

Большинство работ посвящено изучению сорбционных процессов в стационарных условиях, хотя на практике наиболее важен динамический режим и закономерности процесса в том и другом случаях существенно различаются. Также мало исследований, проводимых в присутствии посторонних электролитов (Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaHCO_3$ и др.), которые постоянно присутствуют в процессах очистки питьевых и сточных вод и могут оказывать существенное влияние на статическую и динамическую ёмкость [2-4].

Целью настоящей работы явилось изучение сорбции глауконитом Бондарского месторождения Тамбовской области двухзарядных катионов металлов группы железа из одно- и трехкомпонентных проточных сульфатных растворов, содержащих в ряде случаев нитрат натрия в качестве фонового электролита.

Методика эксперимента

Сорбент, в качестве которого использован 95%-ный концентрат глауконита Бондарского месторождения (ТУ-2164-002-03039858-08), подвергался предварительной обработке, согласно [4].

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 см (ламинарное течение).

Концентрацию катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) на всех стадиях сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа [5] 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.

Помимо этого в часть растворов вводили 1,2 $\cdot 10^{-3}$ моль/л $NaNO_3$. Все использованные соли были квалификации «ч.д.а.».

Необходимо отметить низкие величины предельно-допустимых концентраций Ni(II) и Co(II) вод рыбохозяйственного назначения ($ПДК_{р.х.}$), равные 0,01 мг/дм^3 [6], обусловленные их высокой токсичностью, что определяет необходимую величину степени извлечения этих катионов. Их токсикологическое действие рассмотрено в [7]. Исходя из указанных нормативных документов [6], концентрация катионов Ni(II) и Co(II) превышала $ПДК_{р.х.}$ в 590 раз, а Fe(II) – в 56 раз.

Результаты и обсуждение

На рис.1 и 2 сопоставлены величины коэффициентов сорбции $\rho_{i,Me}$, полученные в одно- и трехкомпонентных растворах с одинаковой 0,1 мМ исходной концентрацией двухзарядных катионов металлов группы железа как функция продолжительности сорбции, линейной скорости потока и присутствия фонового электролита.

При меньшей линейной скорости потока 0,3 м/ч и высоте слоя сорбента 0,5 см величина коэффициента сорбции ионов Fe(II) как функция продолжительности процесса из одно- ($FeSO_4$) и трехкомпонентных ($FeSO_4 + CoSO_4 + NiSO_4$) растворов одинакова. Так, величина ρ близка к 100% через 20 минут сорбции, а через 60 мин снижается до 94% . Увеличение ионной силы раствора, за счет введения 1,2$\cdot 10^{-3}$ моль/л $NaNO_3$, не меняет общую картину (рис. 1а). Следовательно, отсутствует эффект конкуренции ионов сорбатов различной природы, влияние концентрации обменных ионов Na(I) в растворе и его ионной силы (рис 1а).

Сорбция ионов Co(II) из трехкомпонентных растворов протекает со значительной меньшей величиной $\rho_{Co(II)}$, чем из однокомпонентных сред (рис. 1б, кривые 1 и 2). Введение нитрата натрия вновь повышает величину $\rho_{Co(II)}$ при одинаковой продолжительности сорбции (τ = const, рис 1б, кривые 1 и 3).

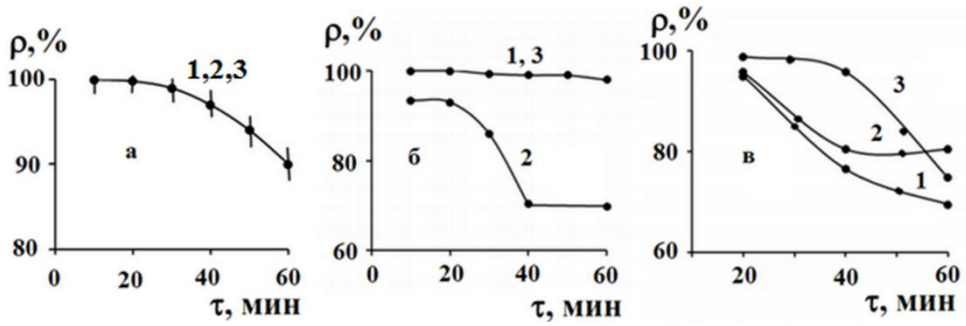


Рисунок 1 – Влияние природы двухзарядных катионов металлов группы железа, продолжительности процесса и присутствия $NaNO_3$ на величину $\rho_{Me(II)}$ при сорбции из одно- и трехкомпонентных сульфатных растворов с исходной концентрацией ионов 0,1 ммоль/л. Катионы: а - Fe(II), б - Co(II), в - Ni(II). 1 – однокомпонентные растворы, 2 и 3 – трехкомпонентные растворы, 3 - присутствие 1,2 $\cdot 10^{-3}$ моль /л $NaNO_3$. υ = 0,3 м/ч, h = 0,5 см.

В случае Ni(II) сорбция их трехкомпонентных и однокомпонентных растворов на начальной стадии процесса ($\tau \leq 20$ мин) одинакова (рис. 1в, кривые 1 и 2). В дальнейшем из трехкомпонентного раствора она протекает более интенсивно, чем из однокомпонентного (рис. 1в, кривые 1 и 2). Введение $NaNO_3$ вновь стимулирует сорбцию, как это имело место для Co(II) (рис. 1б, кривая 2 и 3).

Повышение линейной скорости потока до 0,5 м/ч при той же высоте слоя сорбента качественно не изменяет характера зависимости сорбции катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) от изученных ранее факторов (рис. 1 и 2).

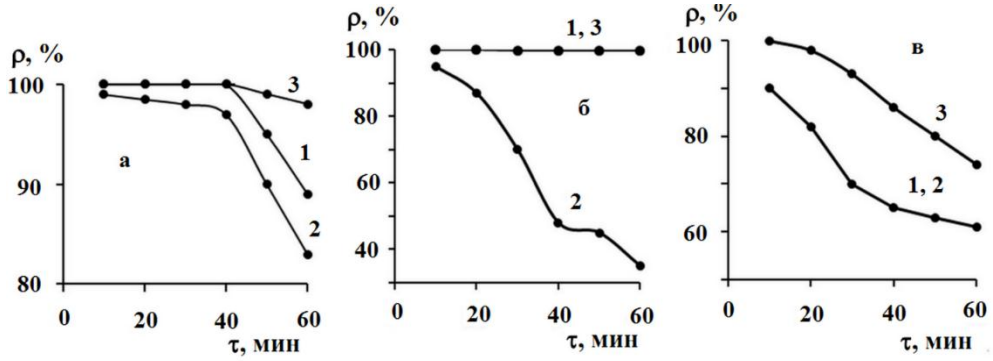


Рисунок 2 – Влияние природы двухзарядных катионов металлов, продолжительности процесса и присутствия $NaNO_3$ на величину $\rho_{Me(II)}$ при сорбции из одно- и трехкомпонентных сульфатных растворов с исходной концентрацией ионов 0,1 ммоль/л. Катионы: а - Fe(II), б - Co(II), в - Ni(II). 1 – однокомпонентные растворы, 2 и 3 – трехкомпонентные растворы, 3 - присутствие $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль /л $NaNO_3$. υ = 0,5 м/ч, h = 0,5 см.

Количественные различия проявляются в следующем. Величина $\rho_{Fe(II)}$ из трехкомпонентных растворов на 2($\tau \leq 40$ мин) – 5($40 \leq \tau \leq 60$ мин)% меньше, чем из однокомпонентных (рис. 2а, кривые 1 и 2). Влияние $NaNO_3$ при τ = 40 - 60 мин несколько усиливается (рис. 2а, кривые 1 и 3). При сорбции Co(II) различия лишь в том, что величина $\rho_{Co(II)}$ со временем снижается несколько быстрее из трехкомпонетного раствора, чем при υ = 0,3 м/ч (рис. 1б и 2б, кривые 2). Для Ni(II) некоторые количественные расхождения наблюдаются при сорбции из трехкомпонетного раствора при времени сорбции от 40 до 60 минут (рис. 1в и 2в, кривые 1 и 2).

Важно также оценить влияние рассмотренных факторов на величину динамической емкости Q сорбента при протекании одно- и трехкомпонентных растворов, что позволит высказать предположение об отсутствии или наличии селективности активных центров (АЦ).

В таблице1 обобщены данные по оценке динамической емкости (Q) исследуемых катионов как функции продолжительности процесса сорбции, линейной скорости потока раствора и наличия фонового электролита.

Таблица 1. Динамическая емкость концентрата глауконита при сорбции катионов из проточного раствора с линейными скоростями 0,5 м/ч (числитель) и 0,3 м/ч (знаменатель) и высота слоя сорбента 0,5 см.

Интервал времени от начала процесса, мин	**Однокомпонентный раствор**			**Трехкомпонентный раствор**			**Трехкомпонентный раствор + 1,2 мМ $NaNO_3$**		
	$Q \cdot 10^3$ ммоль/г								
	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)
0 - 20	2,7/1,7	2,7/1,6	2,2/1,6	2,8/1,7	2,4/1,6	2,5/1,6	2,7/1,6	2,8/1,7	2,7/1,6
20 - 40	2,6/1,5	2,7/1,6	1,8/1,3	2,7/1,6	1,3/1,2	1,9/1,4	2,7/1,6	2,7/1,7	2,4/1,3
40 - 60	2,6/1,6	2,7/1,6	1,8/1,2	2,3/1,6	0,7/1,2	1,6/1,4	2,6/1,5	2,7/1,6	2,0/1,2

Для Fe(II) При υ = 0,3 м/ч динамическая емкость глауконита из одно- и трехкомпонентных растворов практически одинакова (таблица 1) и несколько снижается с ростом продолжительности сорбции. Снижение Q с ростом продолжительности сорбции связано, видимо, с уменьшением концентрации АЦ во времени. Подобная картина наблюдается и при линейной скорости потока раствора 0,5 м/ч. Следовательно, катионы Fe(II) селективно сорбируются строго определенными АЦ, а ионы Ni(II) и Co(II) в этом случае не являются конкурентоспособными. Подобная зависимость характерна и для катионов никеля.

Следует отметить, что введение фонового электролита несколько повышает динамическую емкость по катионам Ni(II), а для Fe(II) подобного эффекта не наблюдается.

Как следует из таблицы 1, индивидуальная и суммарная динамическая емкость изученных катионов при линейной скорости потока 0,5 м/ч в 1,5 – 1,6 раза выше, чем при ее величине 0,3 м/ч, одновременно соотношение линейных скоростей потоков составляет 1,67 раза.

С одной стороны, рост величины υ снижает время контакта сорбата с сорбентом, с другой – повышает массу сорбата, подводимому к активным центрам сорбента в единицу времени. Первый фактор должен снижать величину Q_i, второй – ее повышать.

Видимо, в рассматриваемом случае 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.

Для катионов Co(II) картина несколько иная (таблица 1.). Величина Q_i для катионов Co(II) из трехкомпонентных растворов существенно снижается с ростом времени сорбции. Видимо, для катионов Co(II) при одновременной сорбции на глауконите Fe(II) и Ni(II) специфических активных центров не существует. Катионы Co(II) сорбируются на любых оставшихся свободными активных центрах при полной сорбции Fe(II) и Ni(II). Введение нитрата натрия в данном случае способствует заметному росту Q_i.

Таким образом, в динамических условиях с линейной скоростью 0,3 и 0,5 м/ч сорбция Co(II) становится менее эффективной при переходе от однокомпонентных к трехкомпонентным растворам, для ионов Ni(II) картина обратная. Для Fe(II) подобный негативный (влияние Co(II)) и позитивный (наличие Ni(II)) эффекты вообще отсутствуют. Увеличение ионной силы раствора, при введении $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л нитрата натрия, способствует росту сорбционной способности изученных катионов.

Список использованной литературы

1. Везенцев А.И., Перистая Л.Ф., Нгуен Фук Као, Перистый В.А., Копылова Е.В. Исследование сорбционных свойств природных монтмориллонитовых глин разных месторождений для очистки воды от ионов свинца (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 1. С. 43 - 51.

2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Морщинина И.В., Урядников А.А., Есина М.Н. Эффективность и селективность сорбции катионов Mg(II) и Ca(II) концентратом глауконита из хлоридных растворов и сред, содержащих посторонние электролиты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 4. С. 654-662.

3. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, И.В. Морщинина, М.Н. Есина, А.А. Урядников Глубокое сорбционное умягчение питательной воды котлов с естественной циркуляцией // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 1. С. 85 - 93.

4. 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.

5. Отто М. Современные методы аналитической химии / Под редакцией А.В. Гармаша. М.: Техносфера. 2008. 544 с.

6. Вишняков Я.Д., Бурцева Н.Н., Киселева С.П., Рыков С.В., Рязанова Н.Е. Нормирование и снижение загрязнения окружающей среды. М.: Академия. 2015. 386 с.

7. Неорганические и элементоорганические соединения. Вредные вещества в промышленности в 3-х томах / Ред. Н.В. Лазарев. Л.: Химия. 1977. Т. 3. 608 с.

References

1. Vezentsev A.I., Peristya L.F., Nguyen Fuk Kao, Peristy V.A., Kopylova E.V. Study of the sorption properties of natural montmorillonite clays from different fields for water purification from lead (II) ions // Sorption and chromatographic processes. 2018. T. 18. No. 1. Pp. 43 - 51.

2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Morschinina I.V., Uryadnikov A.A., Esina M.N. Efficiency and selectivity of sorption of Mg (II) and Ca (II) cations by glauconite concentrate from chloride solutions and media containing extraneous electrolytes // Sorption and chromatographic processes. 2014. Vol. 14. No. 4. Pp. 654-662.
3. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, I.V. Morschinina, M.N. Esina, A.A. Udyadnikov. Deep sorption softening of feedwater of boilers with natural circulation // Sorption and chromatographic processes. 2015. V. 15. No.1. Pp. 85 - 93.
4. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Alekhina O.V., Uryadnikova M.N. Sorption of doubly charged ions of metals of the iron group by glauconite from three-component stationary and flow solutions and media containing hardness cations // Sorption and chromatographic processes. 2018. T 18. No. 1. Pp. 35 - 42.
5. Otto M. Modern methods of analytical chemistry / Edited by A.V. Garmash. M .: Technosphere. 2008. 544 p.
6. Vishnyakov Ya.D., Burtseva N.N., Kiseleva S.P., Rykov S.V., Ryazanova N.E. Rationing and reduction of environmental pollution. M.: Academy. 2015. 386 p.
7. Inorganic and organoelement compounds. Harmful substances in industry in 3 volumes / Ed. N.V. Lazarev. L .: Chemistry. 1977. V. 3. 608 p.

УДК 620.197: 621.892
ББК 34.66

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ КОНСЕРВАЦИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ
ENVIRONMENTAL POLLUTION DURING THE CONSERVATION OF AGRICULTURAL MACHINERY

Князева Л.Г.[1], Прохоренков В.Д.[2]
L.G. Knyazeva [1], V.D. Prohorenkov [2]

[1]ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)
[2]ФГБОУ ВО Мичуринский государственный аграрный университет (Россия, г. Мичуринск)
[1]FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture (Tambov, Russia)
[2] FGBOU VO Michurinsky State Agrarian University (Michurinsk, Russia)

Аннотация. Дана оценка загрязнение окружающей среды от консервации сельскохозяйственной техники на примере использования составов на основе товарного и отработанного моторного масла с ингибитором коррозии.
Ключевые слова: загрязнение, отработанное масло, консервация, сельскохозяйственная техника.
Abstract. Assessment of environmental pollution from the conservation of agricultural machinery on the example of the use of compositions based on commercial and used engine oil with a corrosion inhibitor is given.
Key words: pollution, used oil, conservation, agricultural machinery.

Введение. При эксплуатации сельскохозяйственная техника оказывает мощные механические, химические, акустические, электромагнитные и др. воздействия на экологию окружающей среды. Отрицательные воздействия в период неиспользования техники могут быть связаны с загрязнениями продуктами коррозии и консервантами. С одной стороны, противокоррозионная защита техники необходима, так как позволяет сократить потребность в металле при ее производстве, уменьшить расход запасных частей, снизить затраты на техническое обслуживание и ремонт. С другой стороны, при выполнении технологических процессов защитные консервационные материалы неизбежно попадают в окружающую среду.

Для защиты сельскохозяйственной техники от коррозии широко используют материалы на масляной основе. Известно [1-7], что отработанные могут быть утилизированы путем получения из них эффективных консервационных материалов (КМ) для защиты техники от атмосферной коррозии.

В данной работе оценивали загрязнение окружающей среды от консервации сельскохозяйственной техники на примере использования составов на основе товарного и отработанного моторного масла М10$Г_2$(к) с ингибитором коррозии Эмульгин [8].

Методика эксперимента. Использовали унифицированную программу расчета загрязнения атмосферы (УПРЗА) «Эколог», версия 3 и метеорологические данные Тамбовской области. В качестве объекта, на территории которого происходит выброс и распространение загрязняющих веществ, рассматривали среднее хозяйство, имеющее до 3,5 тысяч га пашни и до 50 тракторов. Изучали КМ составов, масс. %: I - Эмульгин - 5, отработанное масло М10$Г_2$(к)- ММО - 95, II - Эмульгин - 5, свежее масло М10$Г_2$(к) – 95. Для определения показателей токсичности использовали данные [9-11]. Рассматривали неорганизованный (площадь 2 $м^2$, высота 2 м) и организованный (диаметр – 0,5 м, высота - 2 м) источники выброса. Для расчетов приняли, что скорость выброса в обоих случаях 1м/с,

расход на одно нанесение – 300 кг, все вещества выбрасываются в соотношении, соответствующем их исходному содержанию.

Результаты и обсуждение.

В таблице 1 приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) для Эмульгина и нефтяных масел [10, 12]. Согласно представленным данным, ПДК в воздухе рабочей зоны ($ПДК_{р.з.}$) составляет 1мг/м^3 для Эмульгина в целом и для каждой из двух его фракций первичных и вторичных аминов (C_{10}-C_{15} и C_{16}-C_{20}) с учетом однонаправленного действия [8]. Нефтяные масла относятся к 3-му классу опасности, $ПДК_{рз}$= 5 мг/м^3 [13] (таблица 1)

Таблица 1 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ

Вещества	$ПДК_{р.з.}$,мг/м^3	Класс опасности	$ПДК_{в}$, мг/л,(в воде)
Эмульгин, в том числе:			
C_{10}-C_{15}(57,6 %)	1	2	0,5*
C_{16}-C_{20}(42,4 %)	1	2	0,05
Масла минеральные нефтяные	5	3	0,05
*Пороговая концентрация на процессы самоочищения водоемов			

Для расчета суммарного выброса КМ (m_y) в атмосферу при их приготовлении использовали формулу из «методики резервуаров» [14]:

$$m_y = G_{xp} \cdot K_u \cdot K_t \quad (1),$$

где G_{xp} – выбросы при хранении бензина в резервуаре, для Тамбовской области G_{xp} = 0,22 т [14]; коэффициент K_u –показывающий, во сколько раз концентрация паров при 20 ^{0}Сдля КМ меньше давления паров бензина при той же температуре, для нефтяных масел $K_u = 0{,}27 \cdot 10^{-3}$; коэффициент K_t учитывает реальную температуру в резервуаре, необходимую для получения требуемой кинематической вязкости КМ, при 80 ^{0}С K_t = 5,08. Выполнив расчеты, получаем, что величина m_y составляет 0,3 кг.

Предварительно экспериментально установлено время, требуемое на приготовление 300 кг КМ (16 часов) и на консервацию техники с нагревом КМ до 70 – 80 ^{0}С перед пневматическим нанесением на поверхность (15 часов). Максимально разовый унос КМ (q_y) в атмосферу при приготовлении составит:

$$q_y = m_y / 16 \cdot 3600 = 0{,}005 \text{ г/с}$$

Доля уноса КМ в нашем случае унос составляет 5 %. Тогда для изучаемых двух составов (I и II) общий выброс масла:

$$m_M = 30 \cdot 0{,}95 = 28{,}5 \text{ кг.}$$

Максимальная скорость разового выброса масла:

$$q_y = m / 15 \cdot 3600 = 0,\ 53 \text{ г/с.}$$

Из 5 % выброса в атмосферу компонентов КМ ~ I2,88 % приходится на алифатические амины фракции $C_{10\text{-}15}$, а 2,12 % - на алифатические амины фракции $C_{16\text{-}20}$. По интенсивности рассеяния это составляет:

$$m_{C_{10\text{-}15}} = 0{,}864 \text{ кг; } q_{C_{10\text{-}15}} = 0{,}016 \text{ г/с}$$
$$m_{C_{16\text{-}20}} = 0{,}636 \text{ кг; } q_{C_{16\text{-}20}} = 0{,}012 \text{ г/с}$$

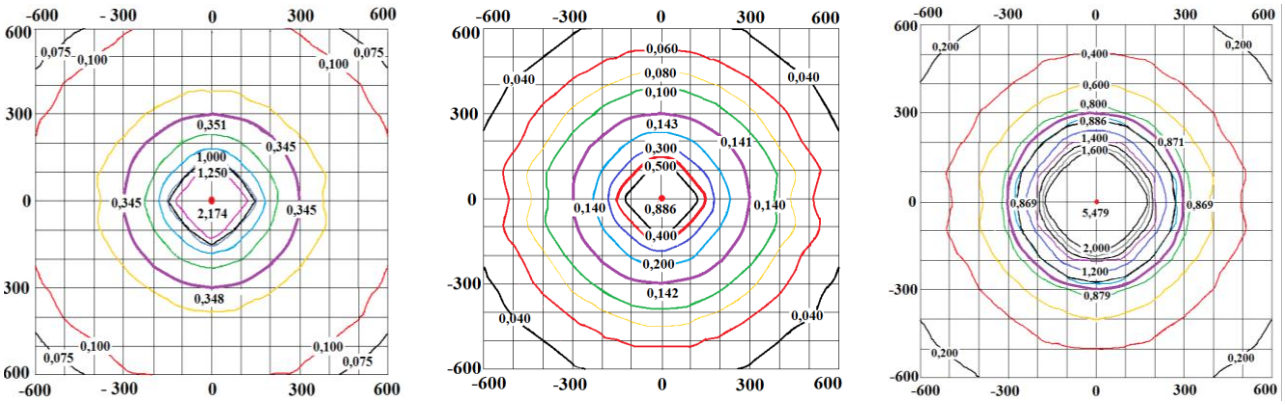
Полученные величины m и q (таблица 2) характеризуют интегральный выброс или интенсивность рассеяния загрязняющего вещества в атмосферу.

Таблица 2 – Выбросы загрязняющих веществ в процессе приготовления и нанесения консервационных составов

Составы			Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при					$ПДК_{м.р.}$, мг/м^3
№ п п	Компоненты	Концентрация, масс.%	приготовлении КМ		при нанесении КМ (неорганизованный источник)			
			суммарный, кг	максимальное разовый, г/с	общий, кг	максимально разовый, г/с	на границе санитарной зоны, г/с	
I	Эмульгин:	5	0,302	0,005	30	0,556		
	C_{10}-C_{15}	2,88			0,864	0,527	0,00351	0,01

	C_{16}-C_{20}	2,12			0,636	0,015	0,000426	0,003
	ММО	95			28,5	0,011	0,002628	0,5
II	Эмульгин,	5	0,302	0,005	30	0,556		1
	C_{10}-C_{15}	2,88			0,864	0,527	0,00351	0,01
	C_{16}-C_{20}	2,12			0,636	0,015	0,000426	0,003
	М-10$Г_2$(к)свежее	95			28,5	0,011	0,002628	0,5

В качестве неорганизованного источника рассеивания выбираем машинный двор, не имеющий специальных устройств для вывода загрязняющих веществ в атмосферу. Результаты расчета рассеивания с помощью УПРЗА «Эколог»для КМ (I и II) показаны на рисунке 1 в виде окружностей, соответствующих максимально разовой ПДК (ПДК$_{м.р}$), и в таблице 2. Принимаем, что величина фоновых концентраций составляет 0,3 ПДК$_{м.р.}$. По анализу полученных результатов для всех загрязнений на границе санитарно-защитной зоны (300 м по [7]) концентрация загрязнений атмосферы не превышает ПДК$_{м.р}$.



а) б) в)

Рисунок 1 – Концентрация загрязнений атмосферы машинного двора в долях ПДК $_{м.р.}$ алифатическими аминами фракции C_{10-15} (а), алифатическими аминами фракции C_{16-20} (б), компонентами нефтяных масел (в) при нанесении защитных материалов. Составы I, II. Неорганизованный источник

Максимальные значения концентраций загрязняющих веществ наблюдаются в пределах квадрата со сторонами ± 50 м от места расположения источника выброса: 2,174 ПДК$_{м.р.}$ (0,0214 мг/м^3) для алифатических аминов C_{10-15}; 0,886 ПДК$_{м.р.}$ (0,0027 мг/м^3) для C_{16-20}; 5,479 ПДК $_{м.р.}$ (2,7395 мг/м^3) для масла М-10$Г_2$(к), как свежего, так и отработанного.

По результатам расчета рассеивания из организованного источника (таблица 3) для всех компонентов на границе санитарно-защитной зоны, концентрация не превышает ПДК$_{р.з}$.

Таблица 3 – Выбросы загрязняющих веществ в процессе приготовления и нанесения КМ. Источник организованный: диаметр - 0,5 м; высота – 2 м; скорость уноса – 1м/с

№ пп	Составы		Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу на границе санитарной зоны, г/с	ПДК $_{р.з,}$ мг/м^3
	Компоненты	Концентрация, масс. %		
I,	1. Эмульгин	5	0,023	1
II	2. М10$Г_2$(к) , ММО	95	0,435	5

За период открытого хранения сельскохозяйственной техники происходит смыв части КМ талыми и дождевыми водами, при этом возможно загрязнение водоемов. Объем стока дождевых вод W_d с 1га площади машинного двора по [16]:

$$W_d = 2{,}5H_d \cdot K_q \cdot K_{ВН} \quad (2)$$

где H_d– уровень осадков (мм) за период со средними температурами превышающими 0^0С, H_d = 78,5 мм; K_q – коэффициент, учитывающий объем стока дождевых вод в зависимости от интенсивности дождя, для Тамбовской области K_q принят равным 0,8 [16]; $K_{ВН}$ - коэффициент, учитывающий интенсивность формирования дождевого стока $K_{ВН}$ = 0,8 [23, 24]. По расчетам W_d = 111,5 м^3/га.

Объем стока талых вод (W_τ) с единицы площади машинного двора [16]:

$$W_\tau = H_T \cdot K_T \cdot K_B \quad (3),$$

где H_T – слой осадков (мм) за период со средними температурами, ^{0}C, H_T = 232 мм; K_T учитывает зависимость объема стока талых вод от условий снеготаяния, K_T = 0,47 [14]; K_B- коэффициент, учитывающий вывоз снега с территории, для машинных дворов, K_B = 10. Следовательно, W_τ = 1090,4 м^3/га. Суммарно за период хранения объем стока составит 1201,9 м^3/га, а со всей территории машинного двора, площадью 3,5 га суммарный сток W = 4207 м^3. Определены концентрации загрязняющих веществ в дождевых и талых водах (таблица 4). Суммарный сброс нефтяных масел со стоком составит 5,7 кг. Хотя наблюдается превышение $ПДК_{р,х.}$ (рыбохозяйственного значения) по сбросу в водные объекты для компонентов исследуемых КМ, реально в период снеготаяния и обильного выпадения осадков поверхностный сток формируется с площади, гораздо превышающей площадь машинного двора, поэтому концентрация загрязняющих компонентов многократно уменьшится.

Таблица 4 – Концентрация компонентов КМ в дождевых и талых водах

Наименование вещества	Сφ, в дождевых и талых водах, мг/дм^3	$ПДК_{в.х.}$, мг/л, (рыбохозяйственного значения) [24]
Амины алифатические C_{10}-C_{15}	0,0178	0,003
Амины алифатические C_{16}-C_{20}	0,0127	0,003
Нефтяные масла	1,35	0,05

При оценке загрязнения почвы сделаны допущения, что при вводе техники в эксплуатацию весь объем оставшихся после хранения КМ остается в почве на начальном этапе выхода техники в поле; все компоненты КМ распределены на участке почвы площадью 1 га, на глубине до 0,25 м в пахотном слое (площадь в 1 га взята из условий среднего количества техники, подлежащей противокоррозионной обработке в одном хозяйстве, и перехода компонентов КМ в почву на первых метрах гона). Считаем, что миграцией загрязняющих веществ из почвенного слоя на соседний участок в течение года можно пренебречь.

Оценим массовую долю масел на указанной площади и глубине. В исходном составе массой 300 кг было 285 кг нефтяного масла, из него 0,3 кг испарилось во время приготовления консервационного состава, 28,5 кг составили выбросы в атмосферу во время обработки техники, 5,7 кг – представляют собой сбросы с дождевыми и талыми водами.

Всего на момент выхода техники в поле в защитном покрытии остается 250,5 кг нефтяного масла на рабочих органах машин. Концентрация масла в объеме сухой почвы 10000 × 0,25 = 2500 м^3 плотностью 1400 кг/м^3 составит 67,8 мг/кг, что намного меньше максимально допустимого уровня 1000 мг/кг даже с учетом дополнительного фонового загрязнения, составляющего 20-22 мг/кг для земель сельскохозяйственного назначения средней полосы России [17]. Реальная концентрация масел меньше, вследствие миграции загрязняющих веществ на площади, большей 1 га. Поэтому можно считать, что воздействие на литосферу минимально и не приведет к негативному изменению в экосистеме.

Выводы. Расчеты и оценка экологического воздействия на окружающую среду процессов хранения и противокоррозионной защиты сельскохозяйственных машин с использованием консервационных материалов на основе отработанных масел и присадки Эмульгин показали, что негативное воздействие на окружающую среду определяется прежде всего концентрацией Эмульгина в масляной композиции. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу находятся в пределах допустимых санитарно-экологических норм и не ведут к негативному влиянию на сельскохозяйственную экосистему.

Список использованной литературы

1. Князева Л.Г., Прохоренков В.Д., Остриков В.В., Чернышова И.Ю. Разработка консервационных материалов на основе отработанных масел// Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002. № 10. С. 38-40.

2. Вигдорович 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.
3. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Головченко А.О., Прохоренков В.Д. Защитная эффективность масляных композиций в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Составы на основе отработавших масел // Практика противокоррозионной защиты. 2010. № 4 (58). С. 15 - 26.
4. Князева Л.Г., Акользин А.П., Вигдорович В.И., Шель Н.В. Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии стали отработавшими моторными маслами // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1(53). С. 60 – 65.
5. Вигдорович В.И., Залиханов М.Ч., 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.
6. Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Акользин А.П., Остриков В.В., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Экологическая оценка предотвращения ущерба окружающей среде посредством утилизации отработанных масел//Практика противокоррозионной защиты. 2013. № 4 (70). С. 28-32.
7. Князева Л.Г., Шель Н.В., Прохоренков В.Д., Остриков В.В. Утилизация отработанных масел путем получения из них высокоэффективных консервационных материалов//Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 5. С. 2303-2306.
8. Авторское свидетельство № 1385607. Противокоррозионная присадка «Эмульгин» к маслам, зарегистрировано 01.12.1987.
9. Вредные вещества в промышленности/ Справочник. Т.II.М.: Химия.1976.432 с.
10. Экспериментальное обоснование ПДК ПАБ-1 – продукта ацилирования полиэтиленполиаминов и СЖК (С21 – С26) – в воздухе рабочей зоны и в воде водоемов санитарно-бытового назначения. / Отчет по НИР. Л.: ЛенГИДУВ, 1991. 33с.
11. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Экология. Химические аспекты и проблемы. Тамбов: Изд-во ТГУ. 1994. 150 с.
12. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд. / Под ред. Б.А. Курляндского и др. Л.: Химия, 1992. 40 с.
13. ГОСТ 12.1.005 -88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: ГОССТАНДАРТ, 1988. 76 с.
14. Государственный комитет российской федерации по охране окружающей среды. Методические указания по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров. - Новополоцк: МП. "Белинэкомп", 1998.
15. Методика расчета концентрации в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий (ОНД-86). Л.: Гидрометеоиздат, 1987 – 93 с.
16. Методические указания по расчету платы за неорганизованный сброс загрязняющих веществ в водные объекты. М.: Госкомэкология, 1998. 28 с.
17. Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. / Справочник: Л.: Химия, 1985. 528 с.

УДК 622.7
ББК 31.15

СНИЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОТОПЛИВА
REDUCTION OF ENVIRONMENTAL POLLUTION FOR THE USE OF BIOFUELS

Нагорнов С.А., Корнев А.Ю., Ликсутина А.П, Бусин И.В., Мещерякова Ю.В.
S.A. Nagornov, A.Yu. Kornev, A.P. Liksutina, I.V. Busin, Yu.V. Meshcheryakova, A.G. Meshcheryakov

ФГБНУ «Всероссийский научноисследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (Россия, г. Тамбов)
FSBSI All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture (Tambov, Russia)

Аннотация: Изучена проблема загрязнения окружающей среды при использовании автотракторной техники, работающей на нефтепродуктах. Предложено использовать смесевое моторное топлива с улучшенными эксплуатационными и экологическими показателями. Были синтезированы компоненты композитного топлива, определены его соотношения и физико-химические характеристики. Приведены результаты эксплуатационных и экологических показателей.
Ключевые слова: экология, источник энергии, дизельное топливо, композитное топливо
Abstract: The problem of environmental pollution when using automotive engineering working on petroleum products has been studied. It has been proposed to use a mixed motor fuel with improved operational and environmental performance. The components of the composite fuel were synthesized, its ratios and physicochemical characteristics were determined. Results of operational and environmental indicators are given.
Keywords: ecology, energy source, diesel fuel, composite fuel

Бесхозяйственностью и нарушением существующих экологических нормативов обусловлено разрушение многовековых природных экосистем, негативные процессы которого наблюдаются в биосфере, и создание одной из глобальных проблем человечества – предотвращение грядущего необратимого ухудшения состояния окружающей среды. Вопросы предотвращения загрязнения окружающей среды в современном мире приобрели мировоззренческий и нравственный характер. Важность вопросов экологии не подлежит сомнению. Их осмысление заставляет по-новому пересмотреть многие привычные концепции, включая традиционные процессы эксплуатации дизельных двигателей, их роль в загрязнении окружающей среды, снижения жизненного уровня. Эти аспекты находятся в неразрывной связи, поэтому рассмотрение каждого из них по отдельности нецелесообразно.

По мнению В.И. Вернадского, любое воздействие на биосферу нашей планеты должно осуществляться не только в интересах человечества, но и в интересах самой Природы. В связи с этим основным принципом, если не принять соответствующих радикальных мер, то изменение естественного состояния экосистемы в условиях нынешнего неустойчивого развития, в конце концов, окажется необратимым. В этом случае экосистема потеряет способность самовосстанавливаться (и саморегулироваться) – нарушится фундаментальный принцип равновесия природной среды:

$$Э + ТЗ \longleftrightarrow Э + НЗ, \quad (1)$$

где Э – экосистема планеты; ТЗ – токсичные загрязнители; НЗ – нетоксичные продукты деградации загрязнителей (H_2O, O_2, H_2 и т.п.).

По существу устойчивость равновесия (1) определяет пределы способности окружающей среды к самовосстановлению. Совокупность всех воздействий на окружающую среду ведет к формированию новой экологической ситуации, опять-таки в той или иной системе, регионе

или на Земле в целом. Эти проблемы являются жизненно необходимыми для всестороннего изучения и активного предотвращения возможных отрицательных воздействий, т.е. смещению равновесия вправо, а лучше – вообще предотвращения его навязывания системе. На нашей планете практически нет изолированных локальных экосистем.

Поэтому наблюдаемое разрушение и исчезновение природных экосистем, замена их на антропогенные экосистемы (так называемые культурные ландшафты), истощение природных ресурсов, в первую очередь, пригодной для питья пресной воды и естественных лесов, загрязнение окружающей среды, снижение биоразнообразия и продуктивности экосистем – все это свидетельствует о приближении необратимой деградации среды обитания человека.

По прогнозам экологов, при сохранении существующих темпов развития автотракторной техники антропогенные нагрузки на окружающую среду возрастут примерно в три раза уже к концу первой половины XXI века. Основная негативная роль в этом процессе принадлежит автомобильным бензинам и дизельным топливам, которые относятся к токсическим вредным веществам. По оценке А.А. Коршака [1] в России потери нефти и нефтепродуктов в 2015 г. составляли около 23,5 млн. т. Помимо потерь основными источниками выброса загрязняющих веществ (ЗВ) в окружающую среду является автотракторная техника.

Параллельно с увеличением потребления нефтепродуктов особое внимание уделяется снижению вредных веществ в выбросах отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Эта задача является приоритетной для всех стран. Европейский Совет в мае 2007 г. одобрил введение новых стандартов Евро-5 и Евро-6 для автомобилей с дизельными двигателями. Кроме ограничения содержания вредных веществ, пристальное внимание уделяется проблеме снижения содержания CO_2, вызывающего «парниковый эффект».

По данным [2] при эксплуатации транспортных средств распределение выбросов вредных веществ от двигателей внутреннего сгорания составляло: автомобильный транспорт – 70 %; сельскохозяйственный – 9,4 %; железнодорожный – 9,2 %; воздушный – 7,3 %; водный – 4,1 %.

Для биосферы вредны любые загрязнения, т.к. каждый вид загрязнения воздействует на разные компоненты экосистем в различной степени. При этом всегда для каждого компонента экосистем найдется критический загрязняющий фактор. Во многих случаях эти факторы проявляются не сразу, а через несколько поколений, поэтому предугадать сейчас последствия от их воздействия не всегда возможно. Загрязнение окружающей среды ухудшает ее качество, снижая возможности жизни для человека. В первую очередь, это сказывается на здоровье людей, способствуя росту числа заболеваний всех систем, злокачественных новообразований, отравлений, аллергических реакций и прочих. Кроме того, в результате воздействия загрязнений происходят необратимые изменения в геноме человека. Многие виды загрязнений снижают плодородие земель, делают непригодными к потреблению продукты и воду.

Одним из перспективных путей решения указанной проблемы является получение нового смесевого моторного топлива с улучшенными эксплуатационными и экологическими показателями по сравнению с обычным дизельным топливом, результаты исследований этого направления изложены в настоящей статье.

Основной задачей совершенствования экологических показателей дизельных двигателей является снижение вредных веществ, содержащихся в выбросах с отработавшими газами. Требования к современным топливам всё время ужесточаются. В России обозначен постепенный переход к стандартам Евро-5 и Евро-6, что потребует не просто соблюдения новых экологических характеристик топлива, но и совершенно другого подхода к нефтепереработке, что связано с очень большими капиталовложениями.

С другой стороны, в последние годы всё более широкое значение приобретает биодизельное топливо (метиловых эфиров растительных масел, МЭРМ), синтезируемое по реакции метанолиза из растительных масел.

В то же время физико-химические характеристики биодизельного топлива не в полной мере соответствуют требованиям, которые предъявляются к дизельному топливу и

закреплены в соответствующих ГОСТах. Это требует в настоящее время определённой модификации дизельных двигателей для работы на чистом биодизельном топливе. Допустимая добавка биодизельного топлива к нефтяному в настоящее время составляет 5 % (об.). Кроме того, в отличие от углеводородов нефтяного топлива, в состав биодизельного топлива входят сложные эфиры, в основном, непредельных высших карбоновых кислот. Это снижает устойчивость биодзельного топлива при хранении. Ещё один важный недостаток биодизельного топлива, широко обсуждаемый общественностью, это использование для его получения пищевых растительных масел.

Следовательно, для возможности более широкого применения биодизельного топлива необходимо, во-первых, изучить целесообразность использования нетрадиционных растительных масел в качестве сырья для его производства. Во-вторых, создание органического композитного топлива, эквивалентного по физико-химическим параметрам нефтяному дизельному топливу, но обладающего лучшими экологическими свойствами.

Были синтезированы компоненты композитного органического топлива: биодизельное топливо (высокомолекулярный компонент) и сложные эфиры предельных алифатических кислот и спиртов (низкомолекулярный компонент). Определены физико-химические характеристики синтезированных компонентов (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики сложных эфиров

Сложный эфир	Плотность, кг/м^3, 20 ^{o}C	Вязкость, мм$_2$/с, 20 ^{o}C	Температура кипения, ^{o}C
Амиловый эфир масляной кислоты	871	0,56	185
Изоамиловый эфир масляной кислоты	865	0,60	178
Октиловый эфир масляной кислоты	863	1,39	242
Гептиловый эфир валериановой кислоты	860	2,75	243
Октиловый эфир валериановой кислоты	859	3,41	260
Нониловый эфир валериановой кислоты	858	4,1	273
Нониловый эфир капроновой кислоты	856	4,8	289
МЭРМ	879	6,30	280-320

Из синтезированных эфиров и биодизельного топлива были составлены топливные композиции (таблица 2), для которых определены физико-химические характеристики.

Таблица 2 – Содержание компонентов (об.%) в композитных топливах (КТ)

Компонент	КТ 1	КТ 2	КТ 3	КТ 4	КТ 5
Амиловый эфир масляной кислоты	10	10	-	6	2
Изоамиловый эфир масляной кислоты	10	10	10	—	—
Октиловый эфир масляной кислоты	10	10	10	—	—
Гептиловый эфир валериановой кислоты	10	10	10	6	2
Октиловый эфир валериановой кислоты	10	—	—	6	2
Нониловый эфир валериановой кислоты	10	10	10	6	2
Нониловый эфир капроновой кислоты	10	10	10	6	2
МЭРМ	30	40	50	70	90

Исследуемые композитные топлива представляют собой смесь сложных предельных и непредельных эфиров различной молекулярной массы. Компоненты топлива имеют различную температуру кипения и плавления (что окажет влияние на такие характеристики топлива, как фракционный состав и температура вспышки и температура помутнения), различную плотность и вязкость, что будет определять соответствующие характеристики композитного топлива. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что плотность четырёх синтезированных эфиров соответствует плотности нефтяного дизельного топлива, для ещё трёх эфиров этот показатель несколько выше 860 кг/м^3; вязкость эфиров масляной и валериановой кислот ниже, чем это требуется для дизельного топлива, что позволит компенсировать в композитном топливе высокую вязкость биодизельного топлива – метиловых эфиров рапсового масла, (МЭРМ).

Фракционный состав композитных топлив, МЭРМ и нефтяного летнего дизельного топлива представлен на рис. 1. Видно, что с увеличением содержания низкомолекулярных эфиров температуры начала кипения, а также перегонки 50 % фракции уменьшаются.

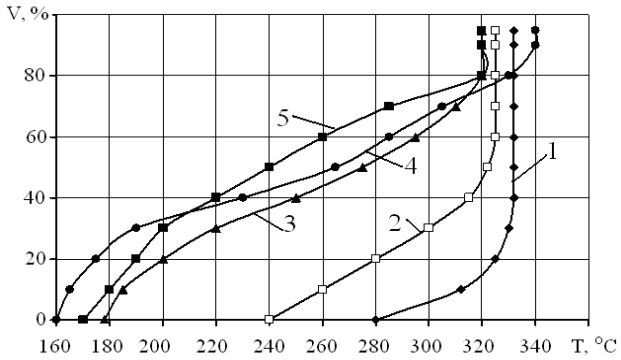


Рисунок 1 – Фракционный состав композитных топлив:
1 – МЭРМ, 2 – КТ5, 3 – КТ3, 4 – ДТ, 5 – КТ1

Наличие низкокипящих фракций в композитном органическом топливе приближает его фракционный состав к составу нефтяного дизельного топлива, улучшает пусковые свойства биодизельного топлива и позволяет использовать такое топливо без специальной адаптации двигателя.

Для анализа показателей топливной экономичности и токсичности отработанных газов дизельного двигателя, работающего на биодизельных топливах, проведены экспериментальные исследования дизеля типа Д-245.12С (4 ЧН 11/12,5) на смесях нефтяного дизельного топлива и метилового эфира подсолнечного масла. Дизель испытывался на режимах внешней скоростной характеристики и 13-ступенчатого испытательного цикла Правил 49 ЕЭК ООН. Как показали результаты проведенных исследований, различия в составе и свойствах исследуемых топлив оказывает влияние на показатели работы дизеля (табл. 3) [3].

Таблица 3 – Показатели дизеля Д-245.12С, работающего на различных топливах

Показатели дизеля	Применяемое топливо		
	ДТ	МЭРМ	Композитное топливо
Часовой расход топлива $G_т$, кг/ч:			
- на режиме максимальной мощности	19,23	20,07	21,12
- на режиме максимального крутящего момента	12,51	13,14	13,48
Крутящий момент M_e, Н·м:			
- на режиме максимальной мощности	310	311	311
- на режиме максимального крутящего момента	359	357	357
Дымность ОГ K_x, % по шкале Хартриджа:			
- на режиме максимальной мощности	15,0	6,0	5,0
- на режиме максимального крутящего момента	36,0	25,0	20,0
Удельный эффективный расход топлива g_e, г/(кВт□ч):			
- на режиме максимальной мощности	246,6	257,0	258,0
- на режиме максимального крутящего момента	222,1	234,5	235,2
Эффективный КПД дизеля η_e:			
- на режиме максимальной мощности	0,343	0,348	0,350
- на режиме максимального крутящего момента	0,381	0,382	0,384
Интегральные удельные выбросы токсичных компонентов на режимах 13-ступенчатого цикла, г/(кВт□ч):	5,948	6,043	5,173
- оксиды азота e_{NOx}	2,782	1,949	1,754
- монооксид углерода, e_{CO}	1,006	0,784	0,745
- несгоревшие углеводороды, e_{CHx}			

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Выявлено, что причиной несоответствия физико-химических характеристик биодизельного топлива требованиям ГОСТ, является наличие в нём только высококипящих фракций, состоящих из метиловых эфиров высокомолекулярных непредельных карбоновых кислот.

Установлено, что для улучшения эксплуатационных и экологических свойств биодизельного топлива наиболее перспективным является добавление сложных эфиров предельных карбоновых кислот и спиртов меньшей молекулярной массы.

Подобраны исходные соединения и параметры реакции этерификации для получения предельных эфиров. Температуры кипения синтезированных эфиров (кроме нонилового эфира капроновой кислоты) ниже, чем у биодизельного топлива, следовательно, их использование позволяет получить топливо широкого фракционного состава, аналогичное нефтяному. В композитном топливе будут присутствовать как высококипящие фракции (биодизельное топливо), так и низкокипящие (предельные эфиры).

Экспериментально определены эксплуатационные и экологические характеристики композитного топлива.

Экологические характеристики композитного топлива лучше, чем товарного дизельного топлива или биотоплива. При работе двигателя (в разных режимах) на композитном топливе содержание оксида углерода (II) в выхлопных газах на 25–40 % ниже, чем при работе на нефтяном дизельном топливе и на 15–30 % ниже, чем при работе на биотопливе. Соответствующие значения для выбросов углеводородов составят 20–35 % и 20–30 %, а для такого показателя, как дымность выхлопных газов это 15–20 и 10–15 % [4].

Таким образом, использование композитного топлива для дизелей позволяет создавать технологии с высокими природоохранными характеристиками за счет исключения применения токсичных веществ нефтяного происхождения, уменьшать вредное воздействие мобильной энергетики на окружающую среду, повлиять на расширение сырьевой энергетической базы, увеличить сроки хранения биодизельного топлива.

Список использованной литературы

1. Коршак А.А. Малокапиталоемкая система улавливания паров бензина //Территориия Нефтегаз. 2008. № 3. С. 58-64.

2. Бойченков С.В. Эколого-энергетические проблемы системы «человек-окружающая среда-топливо-транспортное средство / С.В. Бойченко, Л.Н. Черняк, С.В. Иванов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 2.С.28-32.

3. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Эфирная композиция для улучшения свойств дизельного топлива, Наука в центральной России. 2013. № 2. С. 35-43.

4. Нагорнов С.А., Ликсутина А.П., Ерохин И.В., Получение смесевого топлива на основе растительного сырья для использования в сельскохозяйственной технике. Сборник статей I международной Научно-практической конференции «Повышение эффективности и экологические аспекты использования ресурсов в сельскохозяйственном производстве» 6-7 октября 2016 года. Тамбов.237 с. С 141-144.

References

1. Korshak A.A. Low Capacity-Consuming Gasoline Vapor Capture System // Territory Neftegaz. 2008. № 3. S. 58-64.

2. Boychenko S.V. Ecological and energy problems of the “man-environment-fuel-vehicle” system / S.V. Boychenko, L.N. Chernyak, S.V. Ivanov // Environmental Protection in the Oil and Gas Complex. 2007. № 2.C.28-32.

3. Nagornov SA, Romantsova S.V., Ether composition for improving the properties of diesel fuel, Science in Central Russia. 2013. No. 2. P. 35-43.

4. Nagornov S.A., Liksutina A.P., Erokhin I.V., Production of composite fuel based on vegetable raw materials for use in agricultural technology. Collection of articles of the I International Scientific and Practical Conference "Improving the efficiency and environmental aspects of the use of resources in agricultural production" October 6-7, 2016. Tambov. C 141-144.

Секция «Мембранные технологии»

УДК 66.081.6
ББК Л113.91

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОЧИСТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
EFFECTIVENESS OF ELECTROCHEMICAL CLEANING OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OF CLEANING ENTERPRISES FROM IONS OF HEAVY METALS

Абоносимов О.А., Акулинчев А.М., Котенев С.И., Левин А.А., Хохлов П.А., Мамонтов А.С.
O.A. Abonosimov, A.M. Akulinchev, S.I. Kotenev, A.A. Levin, P.A. Khokhlov, A.S. Mamontov

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов),
Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

Аннотация: Рассмотрена возможность применения электрохимического разделения растворов при очистке технологических вод от ионов тяжелых металлов. В целях изучения влияния параметров проведения процесса разделения на основные кинетические характеристики проведены экспериментальные исследования удельной производительности и коэффициента задержания мембран МГА-95 и МГА-100 при очистке технологических вод от ионов тяжелых металлов Fe(II), Cd(II), Pb(II).
Ключевые слова: электрохимическая очистка, мембрана, кинетические коэффициенты, электромембранный аппарат.

Abstract: The possibility of using electrochemical separation of solutions in the treatment of industrial water from heavy metal ions is considered. In order to study the influence of the parameters of the separation process on the basic kinetic characteristics, experimental studies of the specific productivity and retention coefficient of the MGA-95 and MGA-100 membranes during the treatment of industrial waters from heavy metal ions Fe (II), Cd (II), Pb (II) were carried out.
Key words: electrochemical cleaning, membrane, kinetic coefficients, electro-membrane apparatus.

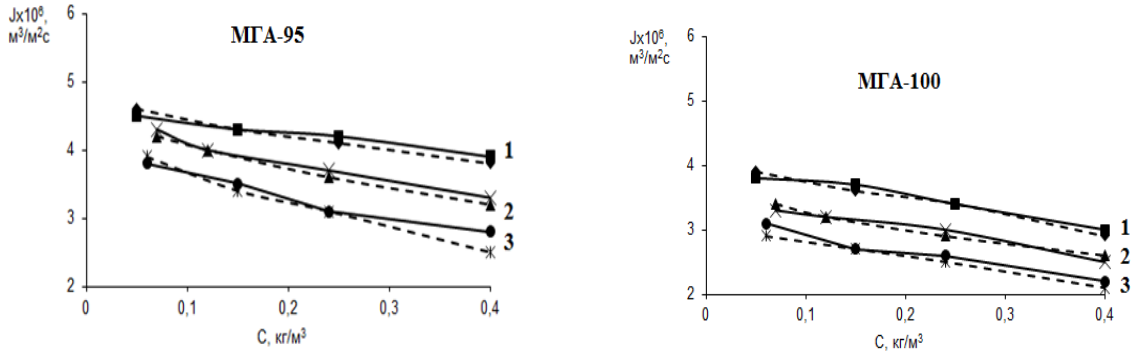
Загрязнение окружающей среды, в том числе источников водоснабжения, является реальным фактором, который оказывает отрицательное влияние на здоровье людей. Более 90% сточных вод, поступающих через коммунальные сети в поверхностные водные объекты, сбрасываются неочищенными.

В связи с этим все более ожесточающиеся требования к сбросу промышленных сточных вод требуют поиска и разработки более эффективных решений в области очистки технологических и сточных вод. 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].

Наибольшие успехи в отношении эффективности и технологичности выделения цветных металлов из сточных вод достигнуты при использовании методов мембранного разделения, в частности, обратного осмоса, ультра- и электроосмофильтрации [3,4]. При инженерных методиках расчета процесса электрохимического мембранного разделения необходимо иметь экспериментальные данные по кинетическим параметрам массопереноса. Одними из составляющих массопереноса при электрохимическом мембранном разделении является удельная производительность мембран и коэффициент задержания [4].

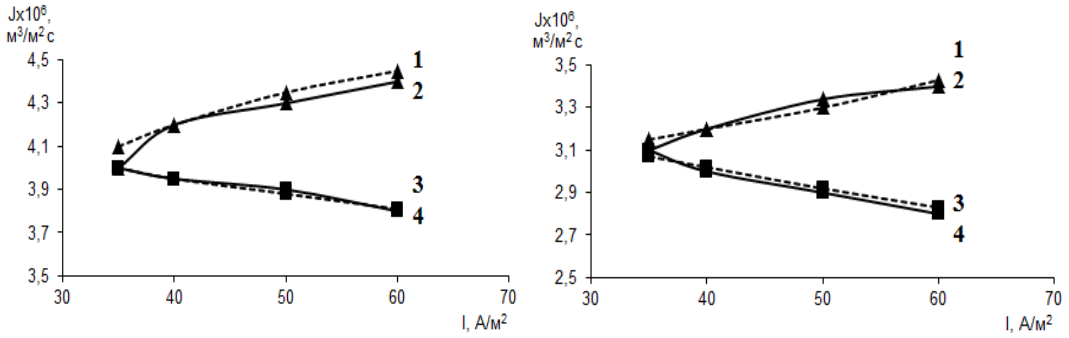
В целях исследования основных параметров электрохимического мембранного разделения проведен эксперимент по очистке сточных вод с промышленных объектов г. Тамбова, взятых на ООО РКС «Тамбовводоканал», от ионов тяжелых металлов Fe(II), Cd(II), Pb(II). Для исследования использовали лабораторную электромембранную установку, рабочей частью которой служит плоско-камерная ячейка. Схема электромембранной установки и методика проведения эксперимента подробно представлены в работе [4].

На рисунках 1-10 представлены зависимости удельного потока и коэффициента задержания мембран МГА-95 и МГА-100 в зависимости от давления, концентрации и плотности тока.



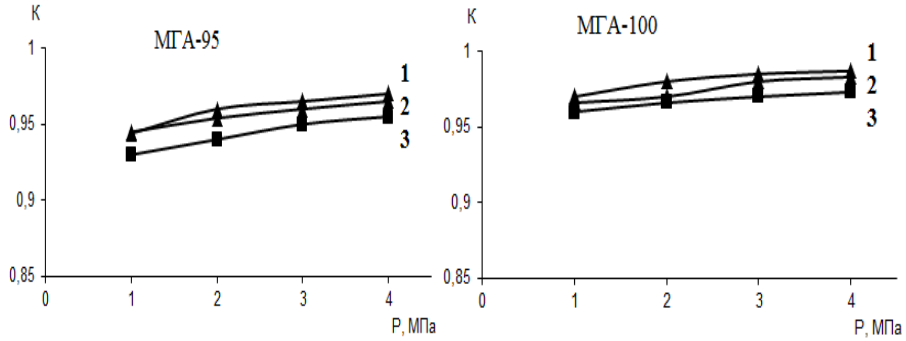
а) б)

Рисунок 1 – Зависимость удельного потока растворителя мембраны а) МГА-95, б) МГА-100 при давлении *P*= 4,0 МПа и температуре *T*= 295 *K* от концентрации раствора: 1- Cd(II); 2 - Pb(II); 3 – Fe(II). Здесь и далее по тексту: штриховая линия – расчет, сплошная линия – экспериментальные данные.



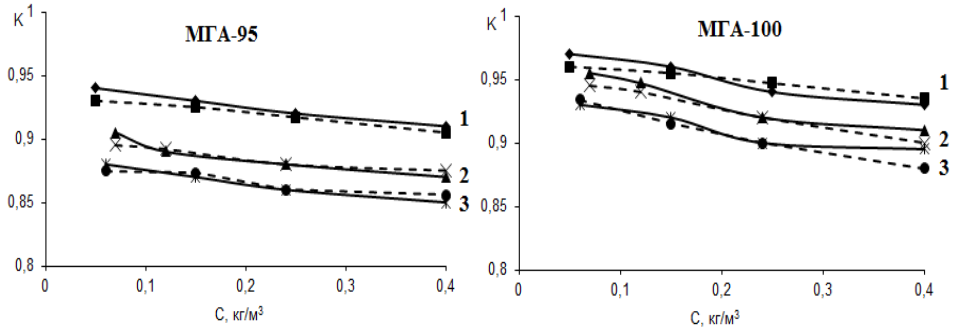
а) б)

Рисунок 2 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при P= 4 МПа многокомпонентного водного раствора для прикатодной (1,2) и прианодной (3,4) мембраны МГА-95 (а), МГА-100 (б).



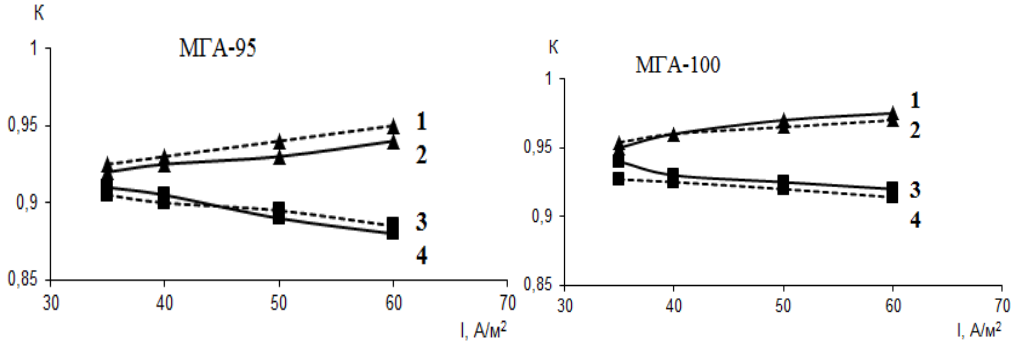
а) б)

Рисунок 3 – Зависимости коэффициента задержания мембраны а) МГА-95, б) МГА-100 по многокомпонентному водному раствору от давления при удалении катионов**:** 1 – Pb(II), 2 – Cd(II), 3 – Fe(II); исходная концентрация катионов, кг/м^3: Pb - 0,22; Cd - 0,20; Fe - 0,15.



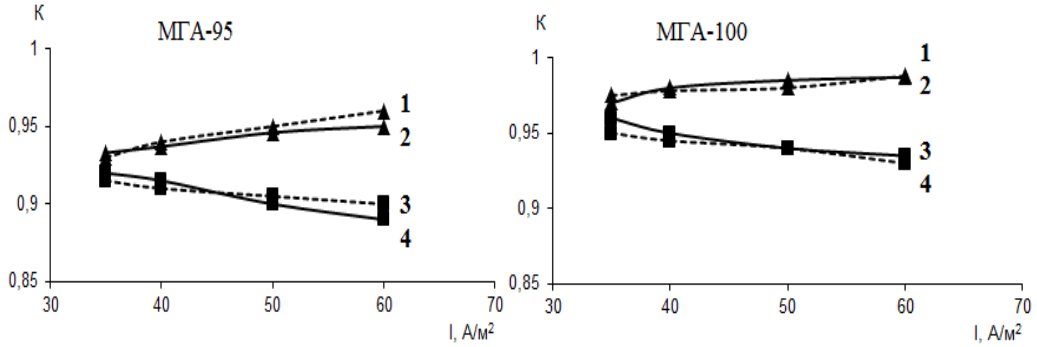
а) б)

Рисунок 4 – Зависимости коэффициента задержания мембраны а) МГА-95, б) МГА100 при постоянном давлении *P*= 4,0 МПа и температуре *T*= 295 *K* от концентрации раствора: 1- Cd(II); 2 - Pb(II); 3 – Fe(II).



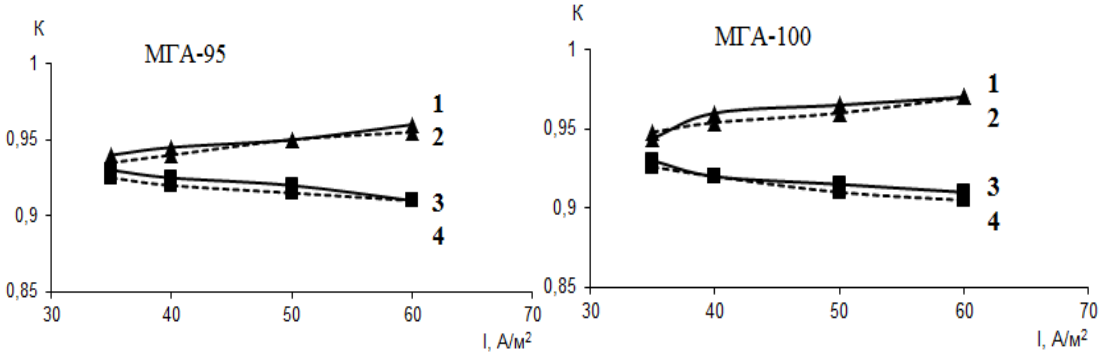
а) б)

Рисунок 5 – Зависимости коэффициентов задержания от плотности тока при Р= 4 МПа катионов Pb(II) прианодной (1,2) и прикатодной (3,4) мембраны а) МГА-95, б) МГА-100



а) б)

Рисунок 6 – Зависимости коэффициентов задержания от плотности тока при Р= 4 МПа катионов Cd(II) прианодной (1,2) и прикатодной (3,4) мембраны а) МГА-95, б) МГА-100



а) б)

Рисунок 7 – Зависимости коэффициентов задержания от плотности тока при Р= 4 МПа катионов Fe(II) прианодной (1,2) и прикатодной (3,4) мембраны а)МГА-95, б)МГА-100.

Анализируя зависимости удельного потока от концентрации (рисунок 1), можно заметить, что удельный поток через исследуемые мембраны незначительно уменьшается с ростом концентрации для всех веществ. По значениям концентраций исследуемых растворов их можно отнести к разбавленным. Для таких растворов характерно незначительное влияние роста концентрации на проницаемость мембран. В зависимости от типа мембран отмечается большая удельная производительность мембраны МГА-95, чем МГА-100.

Рассматривая зависимости удельного потока растворителя от плотности тока (рисунки 2) необходимо отметить неоднозначное поведение кривых для прикатодных и прианодных мембран. Данный факт можно объяснить различными величинами групп ионов различных зарядов влияющих на перенос воды через исследуемые мембраны.

Для теоретического расчета удельного потока растворителя нами было предложено уравнение следующего вида [5]:

$$J = k \cdot (\Delta P - (k_1 + i^m \cdot k_2) \cdot C) \cdot \exp(k_3 \cdot C^n) \cdot \exp(\frac{A}{T}), \quad (1)$$

где k_1, k_2, k_3, n, A - числовые коэффициенты, ΔP-перепад трансмембранного давления, МПа; C – концентрация, кг/м^3; T – температура, К; k-коэффициент водопроницаемости мембраны, м/с·МПа; i-плотность тока (А/м^2).

В таблице 1 представлены значения эмпирических коэффициентов для уравнения 1.

Таблица 1 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 1

Мембрана	k1	m	k2	k3	n	A
МГА-95 прианодная	-0,94	0,51	0,10	6,54	1,00	6,54
МГА-95 прикатодная	0,14	0,75	-0,04	6,54	1,00	6,54
МГА-100 прианодная	0,73	-0,20	4,29	7,16	4,72	4,74
МГА-100 прикатодная	7,30	-0,82	8,64	5,48	1,00	5,48

Анализируя зависимости коэффициента задержания от градиента давления на рисунке 3, можно отметить увеличение коэффициента задержания с ростом давления. С ростом давления увеличивается усилие на активный слой мембраны, которая в результате деформации уплотняется [6].

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 4, показал, что с ростом концентрации растворов для всех исследуемых веществ коэффициенты задержания незначительно уменьшаются, что характерно для электромембранного разделения весьма разбавленных растворов, к которым можно отнести исследуемые растворы.

Коэффициент задержания также находится в линейной зависимости от плотности тока (рисунки 5-7), однако отмечается различное поведение кривых коэффициента задержания для прианодных и прианодных мембран. Данное явление вызвано «блокировкой» пор прикатодных мембран за счет отвода основной группы ионов [6].

Для теоретического расчета коэффициента задержания с наложением электрического тока было получено выражение следующего вида [5]:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 k_p} - 1\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{k_2 J k_p i \eta}{D k_p i \eta}\right)\right] \exp(-k_3 J)}, \quad (2)$$

где k_1, k_2, k_3 – эмпирические коэффициенты; i – плотность тока, А/м^2; η – выход по току; D – коэффициент диффузии, м^2/с.

В таблице 2 представлены значения эмпирических коэффициентов для уравнения 2.

Таблица 2 – Значения эмпирических коэффициентов для формулы 2

Раствор	Мембрана	k_1	k_2	k_3
Pb(II)	МГА-95 (прианодная)	0, 31	1,28	1,06
	МГА-95 (прикатодная)	0,23	1,25	1,01
	МГА-100 (прианодная)	2,32	0,51	11,42
	МГА-100 (прикатодная)	2,22	0,25	10,27
Cd(II)	МГА-95 (прианодная)	0,49	1,25	1,00
	МГА-95 (прикатодная)	0,43	1,68	1,34
	МГА-100 (прианодная)	1,82	0,38	11,20
	МГА-100 (прикатодная)	1,93	0,31	9,19
Fe(II)	МГА-95 (прианодная)	0,054	1,012	32,14
	МГА-95 (прикатодная)	0,082	1,008	27,70
	МГА-100 (прианодная)	4,12	0,24	1,08
	МГА-100 (прикатодная)	6,23	0,15	1,28

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что с помощью наложения электрического поля можно эффективно управлять процессом электрохимического мембранного разделения исследуемых технологических растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

Список использованной литературы

1. Сажия В.В., Полковников А.Б., Селдиас И. Проблемы экологии и рационального природопользования в контексте экономического развития России//Успехи в химии и химической технологии. 2009. No. 12(105). С. 94–108.
2. Tanninen J., Mänttäri M., Nyström M. Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions // Desalination: Int. J. Sci. Technol. Water Desalt. 2008. No. 1-3. P. 92–96.
3. Шапошник В.А. История мембранной науки. Ч. 2. Баромембранные и электромембранные процессы // Крит. технологии. Мембраны. 2001. № 10. С. 9–17.
4. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Казаков В.Г. Электробаромембранная очистка промывных вод производства 2,2’-дибензотиазолдисульфида// Вестн. ТГТУ. 2013. Т. 19. No. 3. С. 614–618.
5. Акулинчев А.М. Исследование электробаромембранного разделения промышленных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов Pb, Ca, Fe/ А.М. Акулинчев, О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев // Вестник ТГТУ, Тамбов, 2017.-Т.23. - №1. – С. 120-128.
6. Лазарев К.С. Исследование кинетических коэффициентов обратноосмотического разделения растворов на мембранах МГА-95, МГА-100, ОПМ-К/ К.С. Лазарев, С.В. Ковалев, А.А. Арзамасцев// Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2011. Т.17, №3. С.726-734.

1. Sazhia V.V., Polkovnikov A.B., Seldias I. Problems of ecology and environmental management in the context of the economic development of Russia // Successes in Chemistry and Chemical Technology. 2009. No. 12 (105). P. 94–108.
2. Tanninen J., Mänttäri M., Nyström M. Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions // Desalination: Int. J. Sci. Technol. Water Desalt. 2008. No. 1-3. P. 92–96.
3. Shaposhnik V.A. History of membrane science. Part 2. Baromembrane and electro-membrane processes // Crete. technology. Membranes 2001. No. 10. P. 9–17.
4. Lazarev S.I., Kovalev S.V., Kazakov V.G. Electrobaromembrane treatment of wash water for the production of 2,2’-dibenzothiazoldisulfide // Bulletin of TSTU, Tambov. 2013.V. 19.No. 3, P. 614–618.
5. Akulinchev A.M. Investigation of the electrobaromembrane separation of industrial technological solutions containing heavy metal ions Pb, Ca, Fe / A.M. Akulinchev, O.A. Abonosimov, S.I. Lazarev // Bulletin of TSTU, Tambov, 2017.T.23. No. 1. P. 120-128.
6. Lazarev K.S. Investigation of the kinetic coefficients of reverse osmosis separation of solutions on membranes MGA-95, MGA-100, OPM-K / K.S. Lazarev, S.V. Kovalev, A.A. Arzamastsev // Bulletin of of TSTU, Tambov, 2011. Vol. 17, No. 3. P.726-734.

УДК 66.087.97
ББК 24.57, 35.113

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ELECTRODIALYSIS PURIFICATION OF INDUSTRIAL SOLUTIONS CONTAINING HEAVY METAL IONS

Шестаков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Левин А.А., Гончаров И.А., Мамонтов А.С.
K.V. Shestakov, S.I. Lazarev, P.A. Khokhlov, A.A. Levin, I.A. Goncharov, A.S. Mamontov

Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов)
Tambov State Technical University (Tambov, Russia)

Аннотация: В технологических процессах предприятий химической, электротехнической и других отраслей промышленности образуется большое количество промышленных растворов и стоков с содержанием ценных веществ, например, цветных металлов. Возможность их извлечения позволит значительно сократить производственные издержки предприятий. Целью данной работы стало проведение экспериментальных исследований и получение данных о кинетических и вольт-амперных (ВАХ) характеристиках анионообменной мембраны PCAcid 60 (PCCell GmbH) и катионообменной мембраны CM(H) RALEX® (MEGA) в процессе электродиализной очистки промышленных растворов, содержащих ионы Fe, Cu, Ni. Процесс электродиализной очистки трех разных растворов позволил получить неоднозначные результаты. Выявлено, что максимально активный перенос ионов через мембраны для каждого типа раствора приходится на промежуток времени 450-1350 с. В целом очистка от посторонних ионов, таких как нитраты и сульфаты, с целью дальнейшего восстановления целевого металла достаточно эффективна, что позволяет использовать электродиализ для предварительной очистки и концентрирования промышленных растворов. Однако в связи с тем, что промышленные растворы зачастую содержат много различных веществ, требуется дальнейшее исследование уже многокомпонентных растворов.
Ключевые слова: электродиализ, ионообменные мембраны, промышленные растворы, ионы тяжелых металлов.
Abstract: A large number of industrial solutions and effluents containing valuable substances, such as non-ferrous metals, are formed In technological processes of enterprises of chemical, electrical and other industries. The possibility of their extraction will significantly reduce the production costs of enterprises. The aim of this work was to carrying out experimental studies and obtain data on the kinetic and volt-ampere (VAC) characteristics of the anion exchange membrane PCAcid 60 (PCCell GmbH) and the cation exchange membrane CM(H) RALEX® (MEGA) in the process of electrodialysis purification of industrial solutions containing ions Fe, Cu, Ni. The process of electrodialysis purification of three different solutions allowed to obtain ambiguous results. It was found that the maximum active ion transfer through the membranes for each type of solution falls on the period of time 450-1350 s. In general, purification from extraneous ions, such as nitrates and sulfates, in order to further restore the target metal is quite effective, that allows the use of electrodialysis for pretreatment and concentration of industrial solutions. However, due to the fact that industrial solutions often contain many different substances, further study of multicomponent solutions is required.
Keywords: electrodialysis, ion exchange membranes, industrial solutions, heavy metal ions.

В технологических процессах предприятий химической, электротехнической и других отраслей промышленности образуется большое количество промышленных растворов и стоков с содержанием ценных веществ, например, цветных металлов. Возможность их извлечения позволит значительно сократить производственные издержки предприятий. Весьма актуальными для этой цели являются методы электромембранной технологии [1-3], способные извлекать порядка 90% растворенных в промышленных растворах солей. Поэтому необходимо более глубокое изучение таких процессов очистки и концентрирования промышленных растворов. Их исследования ведутся как в нашей стране, так и за рубежом.

Целью данной работы стало проведение экспериментальных исследований и получение данных о кинетических и вольт-амперных (ВАХ) характеристиках анионообменной

мембраны PCAcid 60 (PCCell GmbH) и катионообменной мембраны CM(H) RALEX® (MEGA) в процессе электродиализной очистки промышленных растворов, содержащих ионы Fe, Cu, Ni.

Практика использования мембранных процессов, в том числе и электродиализа, предусматривает в обязательном порядке подготовку мембран перед их использованием в работе. Это исключает какие-либо искажения результатов или неточности. Поэтому подготовительный этап начинается с осмотра рулонов или листов ионообменных мембран с целью выявления возможных дефектов. Далее отбирается определенное количество материала, необходимого для нарезки пяти анионообменных и катионообменных мембран. После этого необходимо их вырезать из рулонов согласно размерам мембранной ячейки и сформировать отверстия, через которые потоки рабочих растворов движутся в соответствующее межмембранное пространство.

После придания мембранам необходимой формы они помещаются в раствор азотной кислоты (pH ≈ 2) на несколько часов, а затем они промываются несколько раз в деионизированной воде. Такую процедуру требуется осуществлять после каждого проведенного эксперимента с целью регенерации мембран и исключения ошибок и погрешностей в дальнейшей работе.

После непосредственной подготовки мембран к работе проводится сборка мембранной ячейки (рис. 1), ее подключение к экспериментальной установке [4] и запуск всей установки с целью предварительной промывки. В один фланец корпуса (содержит анод или катод) помещается силиконовая прокладка, прорезиненная прокладка без прорезанных каналов, по пять анионообменных и катионообменных мембран, которые разделены между собой расположенными определенным образом прорезиненными прокладками с каналами для протекания рабочих растворов. Данный комплект мембран и прокладок накрывается сначала одной прорезиненной без прорезанных каналов прокладкой, затем силиконовой. Далее все накрывается вторым фланцем корпуса мембранной ячейки и стягивается болтовыми соединениями.

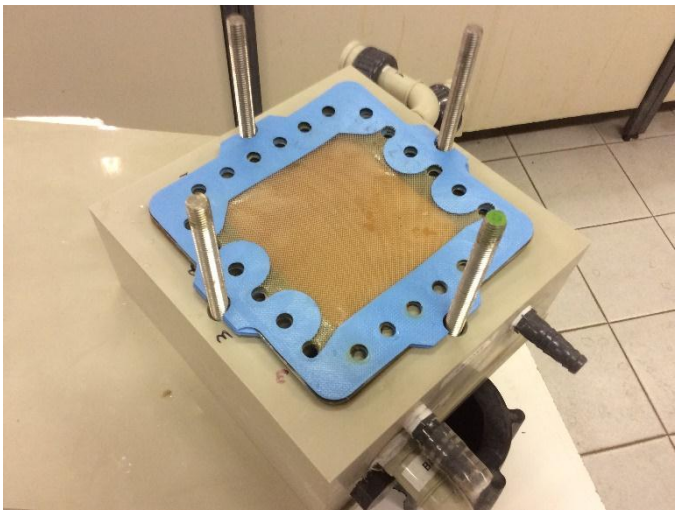


Рисунок 1 – Процесс сборки мембранной ячейки

После сборки мембранной ячейки она подключается к установке, вся и установка промывается несколько раз деионизированной водой для удаления из застойных зон остатков ранее использовавшихся растворов и других загрязнений.

В качестве исследуемых растворов, использовались водные растворы солей $Fe(NO_3)_3$ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), $CuSO_4$ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и $Ni(NO_3)_2$ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), которые будут обозначены в работе «Ж», «М», «Н» соответственно. Исходный раствор подавался в секцию для дилюата, а две секции для концентрата изначально были заполнены деионизированной водой. Для более стабильного и длительного протекания процесса электродиализа в секцию для дилюата

также добавлялся $NaNO_3$ (0,03 моль/л), несколько капель HNO_3 и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-Na_2) в соотношении молярных масс металла и ЭДТА-Na_2 – 1:1,2 для предотвращения выпадения металлов в осадок и создания комплексных катионов. В секцию с приэлектродным раствором добавлялся водный раствор Na_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л. Начальный объем соответствующих растворов составил 5 литров в каждой секции, расход жидкости 30-35 л/час, рабочее напряжение – 21 В. Концентрация веществ в каждой секции замерялась каждые 15 минут на протяжении всего эксперимента.

Замеры ВАХ проводились в течение каждого теста. Точкой отсчета при измерении значений являлся момент включения источника питания и подачи напряжения на электроды мембранной ячейки. Постепенным вращением переключателя напряжение увеличивалось до необходимого значения (до 21 В). Снятие показаний амперметра проводились при каждом увеличении напряжения на 3 В. На рис. 2 показаны ВАХ, полученные при проведении тестов с каждым видом растворам.

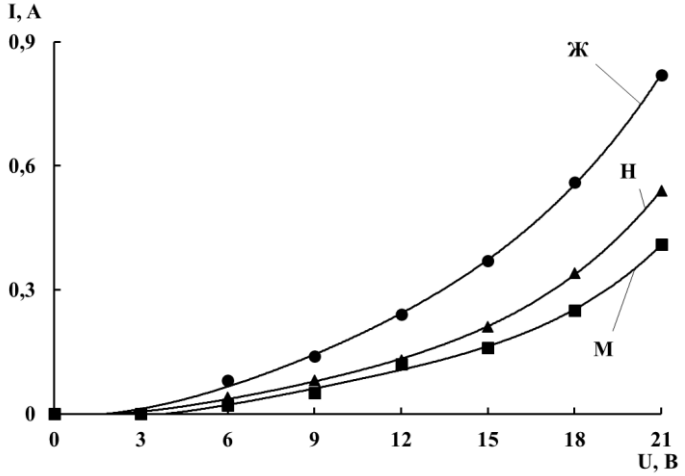


Рисунок 2 – Вольт-амперные характеристики, полученные в растворах

При достижении необходимого значения напряжения в 21 В в процессе разделения оно уже не изменялось. После достижения этого значения каждые 15 минут замерялась сила тока. Данные, которые были получены, приведены на рис. 3.

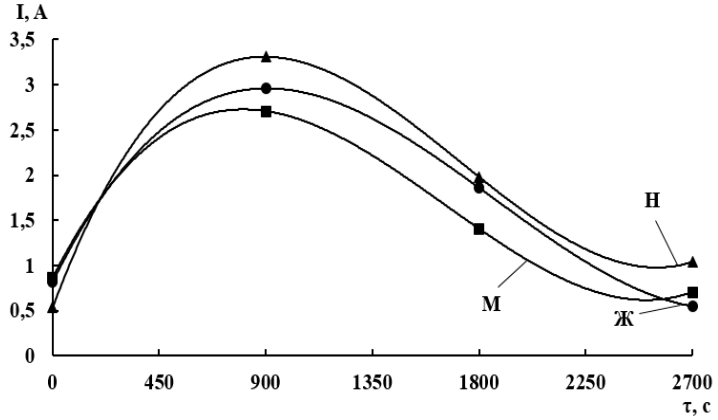


Рисунок 3 – Изменения силы тока в растворах

Анализ данных об изменении силы тока в процессе разделения растворов показал, что максимально активный перенос ионов через мембраны для каждого типа раствора приходится на промежуток времени 450 – 1350 с. Этому свидетельствуют максимальные значения силы тока в этом промежутке, которые в дальнейшем снижаются. Данное снижение связано с постепенным уменьшением количества ионов, способных к переносу через мембраны, в связи с тем, что недиссоциированных молекул в растворе в процессе разделения остается все меньше.

Следующим этапом исследования было изучение кинетических характеристик мембран в процессе разделения растворов, в частности коэффициента задержания мембран. Из рис. 4 и 5 видно, что разделение раствора «М» характеризуется высоким (95,5%) задержанием катионов Cu^{2+} в совокупности с относительно высокой степенью отчистки от сульфат-анионов. В секции для дилюата за 45 минут их остается чуть более 27%. При исследовании процесса разделения раствора «Ж» обнаружена задержка двух третей от изначального количества катионов Fe^{3+}. Количество оставшихся в секции нитрат-анионов – около 8% от изначального. Что касается раствора «Н», то при его электродиализной очистке наблюдается меньшая степень очистки от нитрат-анионов, чем в случае раствора «Ж» (задерживается 42,31% от изначального количества). А вот катионы Ni^{2+}, задерживаются лучше – около 78%.

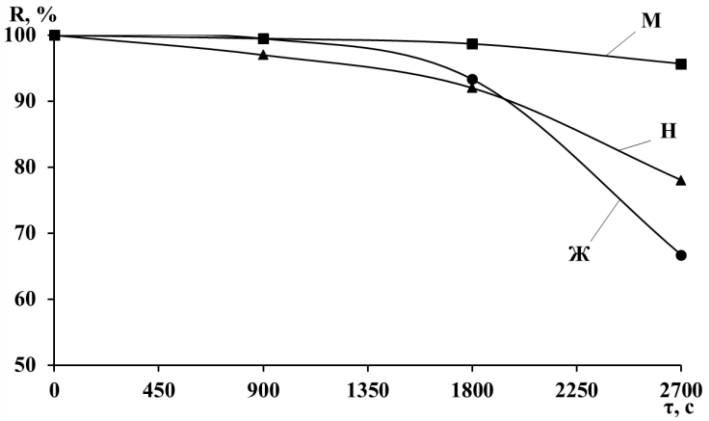


Рисунок 4 – Зависимость количества катионов, задерживаемых в секции дилюата, от времени процесса разделения растворов: Ж – Fe^{3+}, М – Cu^{2+}, Н – Ni^{2+}

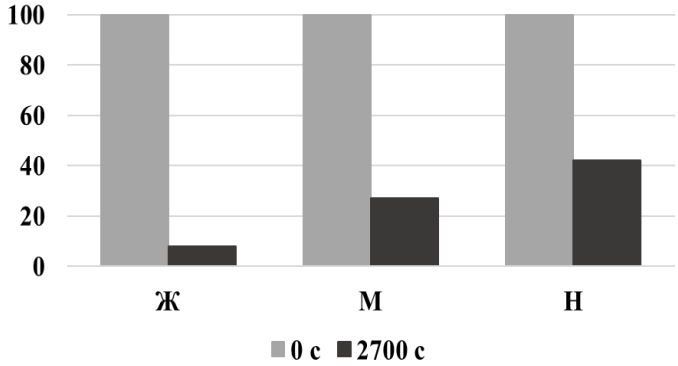


Рисунок 5 – Зависимость количества анионов, задерживаемых в секции дилюата, от времени процесса разделения растворов: Ж – NO_3^-, М – SO_4^{2-}, Н – NO_3^-

К основным выводам необходимо отнести следующее:

- Процесс электродиализной очистки трех разных растворов позволил получить неоднозначные результаты. Разделение раствора «Ж» характеризуется отличным показателями очистки от посторонних ионов, при этом задержание катионов Fe^{3+} находится в пределах 66% от исходного количества. При разделении раствора «М» наблюдается очень высокий показатель задержания катионов Cu^{2+} – более 95 %, но очистка от сульфат-анионов хуже, чем очистка от нитрат-анионов при разделении раствора «Ж». Для раствора «Н» характерны средняя между двумя предыдущими растворами степень задержания целевого металла – 78% и худшая очистка от посторонних ионов – около 42%.
- Выявлено, что максимально активный перенос ионов через мембраны для каждого типа раствора приходится на промежуток времени 450 – 1350 с.
- В целом очистка от посторонних ионов, таких как нитраты и сульфаты, с целью дальнейшего восстановления целевого металла достаточно эффективна, что позволяет использовать

электродиализ для предварительной очистки и концентрирования промышленных растворов. Однако в связи с тем, что промышленные растворы зачастую содержат много различных веществ, требуется дальнейшее исследование уже многокомпонентных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

Список использованной литературы

1. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications // Desalination. 2018. Vol. 434. Pp. 121-160.
2. Mitko K., Turek M. Innovations in electromembrane processes // Copernican Letters. 2015. Vol. 6. Pp. 34-40.
3. Ковалева О.А., Лазарев С.И., Попов Р.В., Левин А.А. Сравнительное исследование методов электрохимической очистки растворов и сточных вод различных производств // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 27-31.
4. Shestakov K.V., Firpo R., Bottino A., Comite A. Preliminary Study of Electrodialysis with Model Salt Solutions and Industrial Wastewater // Lecture Notes in Civil Engineering. 2017. Vol 4. Pp. 656-662.

References

1. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications // Desalination. 2018. Vol. 434. Pp. 121-160.
2. Mitko K., Turek M. Innovations in electromembrane processes // Copernican Letters. 2015. Vol. 6. Pp. 34-40.
3. Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Popov R.V., Levin A.A. Comparative study of electrochemical purification methods of solutions and wastewater of various industries // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2017. Vol. 20. No 24. Pp. 27-31.
4. Shestakov K.V., Firpo R., Bottino A., Comite A. Preliminary Study of Electrodialysis with Model Salt Solutions and Industrial Wastewater // Lecture Notes in Civil Engineering. 2017. Vol 4. Pp. 656-662.

УДК 66.081.63
ББК Л113.91

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ
STUDY OF THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON ELECTROMEMBRANE SEPARATION OF COPPER ELECTROLYTE SOLUTIONS

Котенев С.И.[1], Абоносимов О.А.[1], Холодилин В.Н.[1], Левин А.А.[1], Мамонтов А.С.[1], Абоносимов Д.О.[2]
S.I. Kotenev[1], O.A. Abonosimov[1], V.N. Kholodilin [1], A.A. Levin [1], A.S. Mamontov [1], D.O. Abonosimov[2]

[1]*Тамбовский государственный технический университет (Россия, г. Тамбов),*
[2]*ОАО «Бани-бочки» (Россия, г. Москва)*
[1]*Tambov State Technical University (Russia, Tambov),*
[2]*OAO Bani-Barrels (Russia, Moscow)*

Аннотация: В настоящей работе рассмотрена возможность применения электрохимического мембранного разделения растворов при очистке технологических вод от ионов тяжелых металлов. Изучено влияние параметров проведения процесса разделения на основные кинетические характеристики мембран МГА-95П, ОПМ-К и ОПМН-П при очистке технологических растворов процессов меднения.
Ключевые слова: кинетические зависимости, мембрана, разделение, электромембранный аппарат.
Abstract: In this paper, we considered the possibility of using electrochemical membrane separation of solutions in the purification of process water from heavy metal ions. The influence of the parameters of the separation process on the basic kinetic characteristics of the MGA-95P, OPM-K and OPMN-P membranes during the purification of technological solutions of copper plating processes was studied.
Key words: kinetic dependences, membrane, separation, electro-membrane apparatus.

Современные требования к сбросу промышленных сточных вод требуют поиска и разработки более эффективных решений в области очистки технологических и сточных вод. 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].

Наибольшие успехи в отношении эффективности и технологичности выделения цветных металлов из сточных вод достигнуты при использовании методов мембранного разделения, в частности, обратного осмоса, ультра- и электроосмофильтрации [3,4]. При инженерных методиках расчета процесса электромембранногого разделения необходимо иметь экспериментальные данные по кинетическим параметрам массопереноса. Одними из составляющих массопереноса при электромембранном разделении является удельная производительность мембран и коэффициент задержания [1-3].

Целью данной работы является исследования влияния плотности тока на основные кинетические характеристики процесса электромембранного разделения технологических растворов процесса меднения.

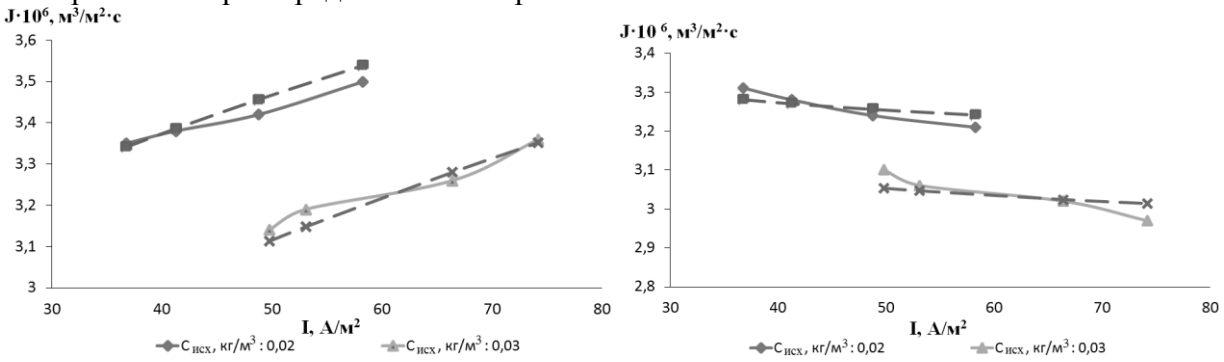
При проведении экспериментальных исследований кинетических характеристик процесса электромембранного разделения использовались ацетатцеллюлозная мембрана МГА-95П, полиамидные ОПМ-К и ОПМН-П, промышленно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор».

В качестве объектов для проведения экспериментальных исследований были взяты реальные промышленные электролиты меднения, используемые в процессах на линиях АО «Тамбовмаш» (г. Тамбов). Для исследований модельных растворов использовались следующие вещества: медь, тринатрийфосфат. Основные характеристики этих веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Промышленные и модельные растворы

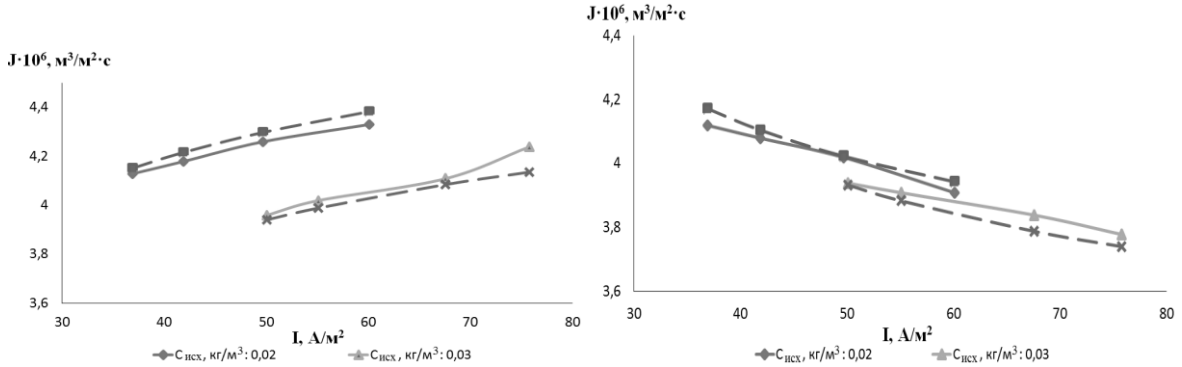
Наименование и состав модельных и промышленных растворов	Химическая формула	Параметры	Содержание
Медь	Cu_2SO_4	Концентрация Температура Цвет	0,02- 0,06 кг/м^3 5…20 °С прозрачный
Тринатрийфосфат	Na_3PO_4	Концентрация Температура Цвет	0,5-2,0 кг/м^3 5…20 °С прозрачный

Полученные экспериментальные данные зависимостей удельного потока растворителя от плотности тока и концентрации при электромембранном разделении исследуемых растворов и мембран представлены на рис. 1-5.



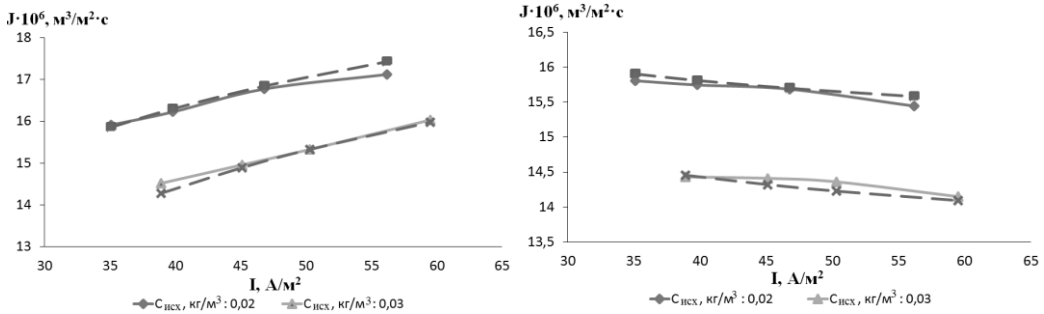
а) б)

Рисунок 1 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при Р= 2 МПа и различных концентрациях меди для прикатодной (а) и принодной (б) мембраны МГА-95П (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)



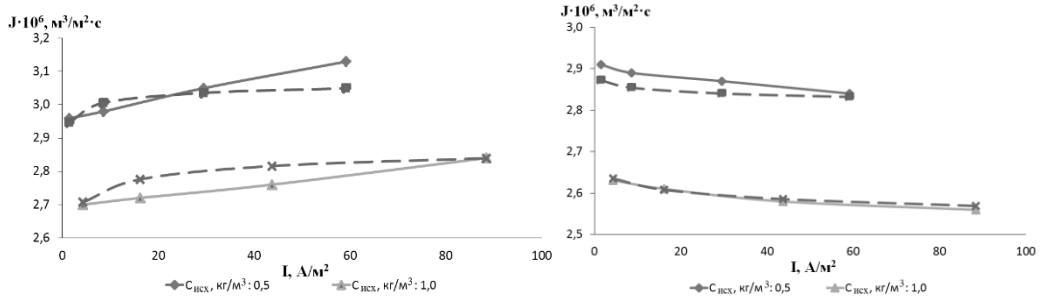
а) б)

Рисунок 2 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при Р= 2 МПа и различных концентрациях меди для прикатодной (а) и принодной (б) мембраны ОПМ-К (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)



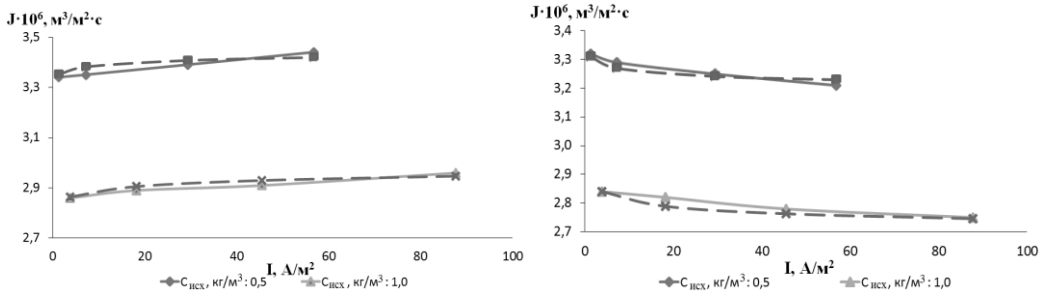
а) б)

Рисунок 3 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при Р= 2 МПа и различных концентрациях меди для прикатодной (а) и принодной (б) мембраны ОПМН-П (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)



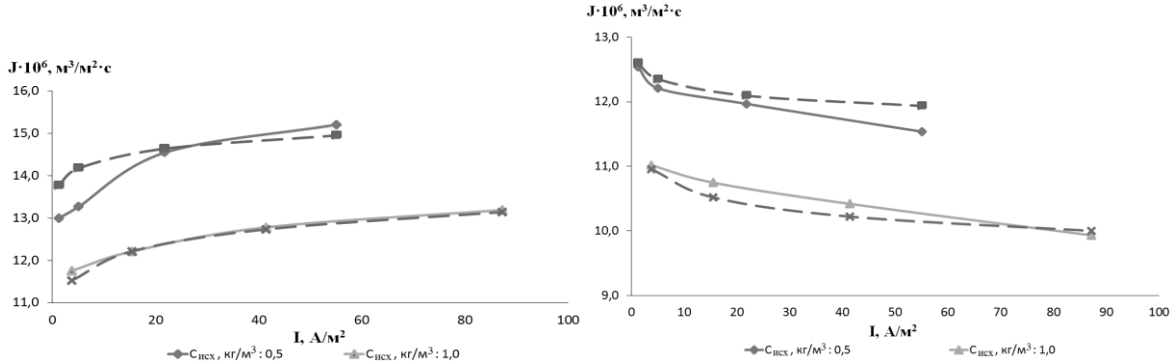
а) б)

Рисунок 4 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при Р= 2 МПа и различных концентрациях тринатрийфосфата для прикатодной (а) и принодной (б) мембраны МГА-95П (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)



а) б)

Рисунок 5 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при Р= 2 МПа и различных концентрациях тринатрийфосфата для прикатодной (а) и прианодной (б) мембраны ОПМ-К (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)



а) б)

Рисунок 6 – Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при Р= 2,0 МПа и различных концентрациях тринатрийфосфата для прикатодной (а) и принодной (б) мембраны ОПМН-П (сплошная линия - экспериментальные данные, пунктирная - расчёт)

Как видно из представленных на рис. 1-6 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 [5], а также поры мембраны закупориваются и блокируются, что, в дальнейшем и ведёт к уменьшению удельного потока растворителя. Следует отметить, что рост концентрации растворённых веществ может привести к формированию пространственных структур из

ионов растворённого вещества в растворе и на поверхности мембран и уменьшению количества переносимого растворителя.

Рассматривая зависимости удельного потока растворителя от плотности тока необходимо отметить неоднозначное поведение кривых для прикатодных и прианодных мембран, что связанно 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 [6]:

$$J = k \cdot (\Delta P - (k_1 + i^m \cdot k_2) \cdot C) \cdot \exp(k_3 \cdot C^n) \cdot \exp(\frac{A}{T}), \quad (1)$$

где k_1, m, k_2, k_3, n, A-эмпирические коэффициенты, C-концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м^3; ΔP-перепад трансмембранного давления, МПа; k-коэффициент водопроницаемости мембраны, м/с·МПа; $T=T_p/T_o$.

Таблица 2 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 1

Раствор	Мембрана	k_1	m	k_2	k_3	n	A
Меди	МГА-95П (прианодная)	-1,43	-0,39	-113,36	2,93	-0,09	9,29
	МГА-95П (прикатодная)	-16,35	0,87	-0,52	3,98	-0,1	7,67
	ОПМН-П (прианодная)	0,16	-0,41	-55,28	1,92	-0,12	9,46
	ОПМН-П (прикатодная)	-116,09	-0,26	251,55	1,66	-0,16	9,32
	ОПМ-К (прианодная)	-52,80	-0,70	-446,97	-7,62	0,11	16,26
	ОПМ-К (прикатодная)	-155,83	-0,37	247,04	0,57	-0,36	8,96
Тринат-рийфосфата	МГА-95П (прианодная)	-0,06	0,07	0,19	6,72	-0,009	6,79
	МГА-95П (прикатодная)	-0,09	-0,22	0,27	0,76	-0,13	12,75
	ОПМН-П (прианодная)	2,85	-0,02	-2,98	10,65	-0,02	1,58
	ОПМН-П (прикатодная)	1,56	0,05	-1,57	2,18	-0,15	10,07
	ОПМ-К (прианодная)	-0,59	1,08	0,001	5,09	-0,07	6,18
	ОПМ-К (прикатодная)	-1,63	-0,02	1,07	5,0	-0,08	6,28

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что с помощью наложения электрического поля можно эффективно управлять процессом электромембранного разделения исследуемых растворов электролитов меднения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

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., FuracL., SiposL., KunstB., Separ. And Purif. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. Technol. 2005. 42, №2. P.137–144.
5.Ключников, А.И. Анализ концентрационной поляризации в процессе микрофильтрации пива / А.И. Ключников, А.Н. Пономарев, К.К. Полянский // Вестник тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2012. Вып.2. Т. 17. С. 703-706.
6. Лазарев К.С. Исследование кинетических коэффициентов обратноосмотического разделения растворов на мембранах МГА-95, МГА-100, ОПМ-К/ К.С. Лазарев, С.В. Ковалев, А.А. Арзамасцев// Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2011. Т.17, №3. С.726-734.

References

1. Rodionov A.I. Technological processes of environmental safety / Rodionov A.I., Klushnn V.N., Sister V.G. Kaluga: N. Bochkareva, 2000. 800 p.
2. Koganovsky A.M. , Klimenko A.N. , Levchenko T.M. , Roda I.G. Wastewater treatment and use in industrial water supply. M: Chemistry, 2005.288 s.
3. Shaposhnik V.A. History of membrane science. Part 2. Baromembrane and electro-membrane processes // Crete. technology. Membranes. 2001. No. 10. P. 9–17.
4. Kosutic K., FuracL., SiposL., KunstB., Separ. And purif. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. Technol. 2005. 42, No. 2. P.137-144.
5.Klyuchnikov A. N. Analysis of concentration polarization in the process of beer microfiltration / A.I. Klyuchnikov, A.N. Ponomarev, K.K. Polyansky // Bulletin of the Tambov University. Series: natural and technical sciences. 2012. Issue 2. T. 17.P. 703-706.
6. Lazarev K.S. Investigation of the kinetic coefficients of reverse osmosis separation of solutions on membranes MGA-95, MGA-100, OPM-K / K.S. Lazarev, S.V. Kovalev, A.A. Arzamastsev // Bulletin of the Tambov State Technical University. 2011. Vol. 17, No. 3. P.726-734.

УДК 66.087.97
ББК 24.57

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАКА ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ
NITRIC ACID AND AMMONIA PRODUCTION FROM AMMONIUM NITRATE SOLUTION BY ELECTRODIALISYS WITH BIPOLAR MEMBRANES

Козадерова О.А., Нифталиев С.И., Ким К.Б.
O.A. Kozaderova, S.I. Niftaliev, K.B. Kim

Воронежский государственный университет инженерных технологий (Россия, г. Воронеж)
Voronezh State University of Engineering Technologies (Voronezh, Russia)

Аннотация. Представлены результаты экспериментов по электродиализу раствора нитрата аммония с биполярными мембранами Fumasep FBM. Рассмотрено влияние объема солевого раствора, начальной концентрации кислоты и основания на выход $NH_3 \cdot H_2O$ и HNO_3.
Ключевые слова. Биполярный электродиализ, нитрат аммония.
Annotation. The experimental results of ammonium nitrate solution electrodialysis with Fumasep FBM bipolar membranes are presented. The effect of the salt solution volume, acid and base initial concentration on the yield of $NH_3 \cdot H_2O$ and HNO_3 is considered.
Keywords. Bipolar electrodialysis, ammonium nitrate.

Сточные воды, содержащие нитрат аммония, образуются в результате производства минеральных удобрений, при переработке ядерного топлива. Конверсия нитрата аммония с получением кислоты и основания на таких производствах может быть предпочтительной в сравнении с традиционными методами обработки азотсодержащих растворов.

Целью работы является оценка влияния объема раствора нитрата аммония (0,24 моль/дм^3), начальной концентрации кислоты и основания на выход $NH_3 \cdot H_2O$ и HNO_3 при конверсии соли электродиализом с биполярными мембранами Fumasep FBM.

Эксперименты проведены в режиме рецикла в ячейке, приведенной на рис.1. Растворы соли, кислоты и основания подавали в аппарат с одинаковой скоростью, контролируя реализацию допредельного токового режима в солевой камере.

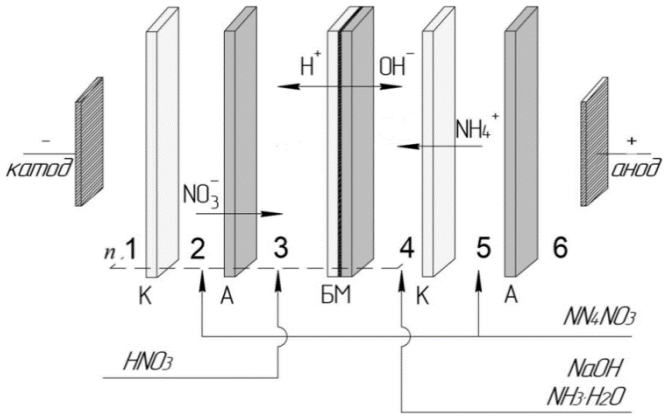


Рисунок 1 – Схема электродиализной ячейки для обработки раствора нитрата аммония: К – катионообменная мембрана Ralex CM(H)-PP, А – анионообменная мембрана Ralex AM(H)-PP, БМ – биполярная мембрана Fumasep FBM; n = 2

Таблица 1 – Эксперименты по обработке раствора нитрата аммония

Эксперимент	Объем солевого раствора, циркулирующего через камеры 2 и 5, $дм^3$	Объем раствора кислоты (основания), циркулирующего через камеру 3 (4), $дм^3$	Начальные концентрации, моль $дм^{-3}$	
			кислоты	основания
1	0.2	0.2	0.10	0.10
2	0.4	0.2	0.10	0.10
3	0.4	0.2	0.01	0.01

На рисунке 2 приведены изменение напряжения на электродиализном аппарате и электропроводности раствора нитрата аммония в дилюатной камере. Первый эксперимент при завершении процесса характеризуется значительным увеличением напряжения на аппарате в связи с уменьшением электропроводности камеры обессоливания. Скачок напряжения происходит при уменьшении концентрации соли ниже 2,4 $г/дм^3$. Для второго и третьего экспериментов низкими являются исходные концентрации кислоты и основания, что сказывается на сопротивлении кислотной и основной камер в начале процесса и проявляется в более высоком рабочем напряжении в этом случае в первые минуты работы аппарата.

На рисунке 2 показано изменение концентрации кислоты и основания для проведенных экспериментов. Азотная кислота такой концентрации подходит для химической очистки ионообменной смолы [1, 2], ионообменных и обратноосмотических мембран [3 - 5]; $NH_3 \cdot H_2O$ может использоваться для обработки дымовых газов десульфуризации [6].

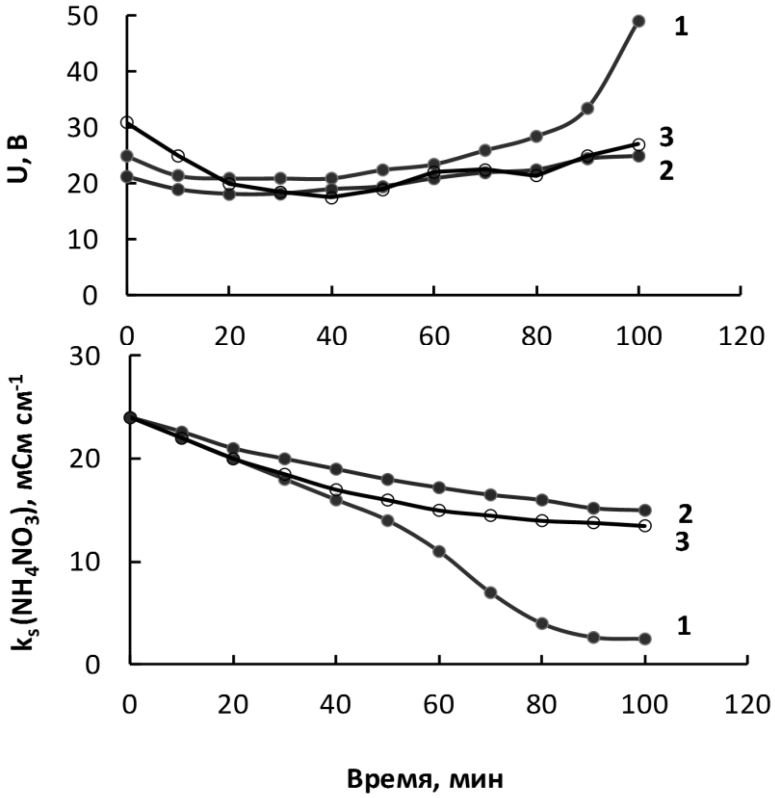
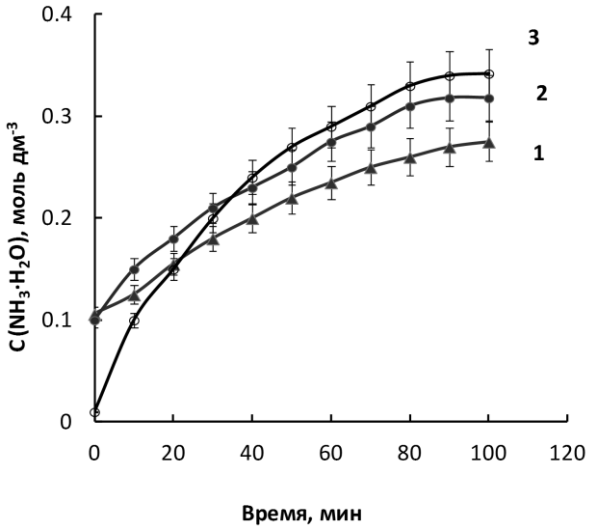
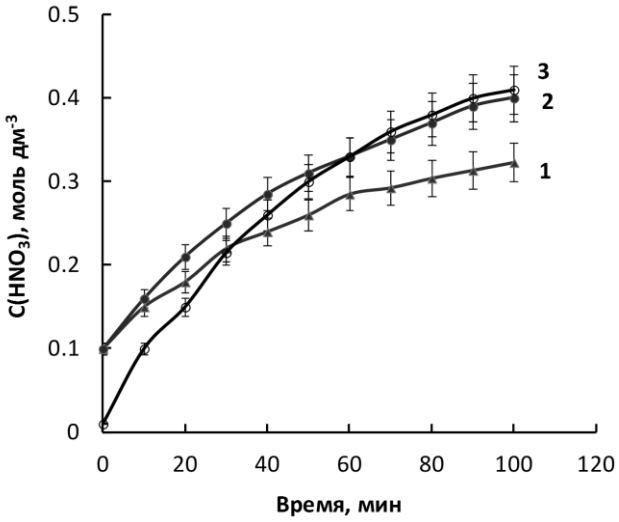


Рисунок 2 – Напряжение на электродиализном аппарате (вверху) и электропроводность раствора нитрата аммония (внизу). Цифры 1, 2, 3 соответствуют экспериментам, характеристики которых приведены в таблице 1

Рост концентрации кислоты и основания в начале экспериментов происходит быстрее, чем в более поздний период (рисунок 3), что связано с уменьшением движущей силы процесса по причине уменьшения концентрации NH_4NO_3 (в связи с переносом ионов соли в камеры кислоты и основания, а также при разбавлении солевого раствора в результате осмотического переноса воды [7]).



а



б

Рисунок 3 – Концентрация основания (а) и кислоты (б) при получении растворов азотной кислоты и аммиака из нитрата аммония с биполярными мембранами Fumasep FBM как функция времени проведения эксперимента. Цифры 1, 2, 3 соответствуют экспериментам, характеристики которых приведены в таблице 1

Во всех случаях концентрация HNO_3 выше, чем $NH_3 \cdot H_2O$. Это связано с потерей аммиака в результате его перехода в газовую фазу из щелочного раствора.

В таблице 3 представлены характеристики производительности по кислоте и основанию, выход по току и затраты электроэнергии для реализуемых экспериментов. Большие концентрации кислоты и основания характерны для 2 и 3 экспериментов, характеризующихся более низкой начальной концентрацией растворов в камерах 3 и 4 (рис. 1). Причиной такого поведения системы может быть поток обратной диффузии ионов из камер кислоты и основания с их более высокой концентрацией [8].

Таблица 2 – Характеристики процесса получения растворов азотной кислоты и аммиака из нитрата аммония электродиализом с биполярными мембранами Fumasep FBM

Эксперимент	Производительность, 10^{-7} моль см$^{-2}$ с$^{-1}$		Выход по току		Удельные энергозатраты, кВт·ч моль$^{-1}$	
	$NH_3 \cdot H_2O$	HNO_3	$NH_3 \cdot H_2O$	HNO_3	$NH_3 \cdot H_2O$	HNO_3
1	2.03	2.58	0.31	0.40	1.09	0.86
2	2.52	3.47	0.39	0.54	0.71	0.52
3	3.84	4.63	0.59	0.71	0.50	0.41

Вопросы потери аммиака при конверсии солей аммония обсуждаются в работах [9, 10]. В исследовании [11] для сохранения аммиака предлагается непосредственно во время получения аммиака в щелочном растворе проводить его отгонку при пониженном давлении (14.5 кПа) и нагревании (45 ºС). Далее предлагается абсорбировать аммиак водой.

Список использованной литературы

1. Zhang, W. Influence of regeneration method on regeneration degree of cation ex-change resin / W. Zhang, F. Zheng // Thermal Power Generation. – 2013. – V. 42, Is. 3. – P. 88-89.
2. Zhan, Y. Cause analysis and solving countermeasure of the acid and base con-sumption in the regeneration of ion exchange resin in the primary desalting system / Y. Zhan, J. Yu // Ind. Water Treat. – 2010. – V. 30, Is. 5. – P. 81-83.
3. Madaeni, S. S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey / S. S. Madaeni, Y. Mansourpanah // Desalination. – 2004. – V. 161, Is. 1. – P. 13-24.
4. Madaeni, S. S. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater / S. S. Madaeni, S. Samieirad // Desalination. – 2010. – V. 257, Is. 1-3. – P. 80-86.
5. Sayed, S. M. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes / S. M. Sayed, M. Toraj, K. M. Mansour // Desalination. – 2001. – V. 134, Is. 1-3.– P. 77-82.
6. Ding, Y. Ammonia absorption process for boiler flue gas desulfurization / Y. Ding // M-sized Nitrogenous Fertilizer Progress. – 2009. – V. 4. – P. 12-14.
7. Tanaka, Y. Overall mass transport and solution leakage in an ion-exchange mem-brane electrodialyzer / Y. Tanaka // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 235, Is. 1-2. – P. 15-24.
8. Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater / Y. Li [et al.] // Water Research. – 2015. – V. 89. – P. 201-209.
9. Development of electrodialysis with bipolar membrane for the treatment of concentrated nitrate effluents / S. Graillon [et al.] // Desalination. – 1996. – V. 107, Is. 2. – P. 159–169.
10. Ammonium nitrate wastewater treatment by coupled membrane electrolysis and electrodialysis / E. Gain [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2002. – V. 32, Is. 9. – P. 969-975.
11. Coupling of bipolar membrane electrodialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate / M.A. Ben Ali [et al.] // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 244. – P. 89–96.

УДК 66.081.6
ББК 35.11

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
IMPROVEMENT OF CONSTRUCTIVE REGISTRATION OF ELEKTROBAROMEMBRANNY PROCESSES OF DIVISION OF INDUSTRIAL SOLUTIONS

Лазарев С.И., Рыжкин В.Ю., Коновалов Д.Н., Ковалев С.В., Мамонтов А.С.
S.I. Lazarev, V.Yu. Ryzhkin, D.N. Konovalov, S.V. Kovalev, A.S. Mamontov

Тамбовский государственный технический университет
(Россия, г. Тамбов)
Tambov state technical university
(Tambov, Russia)

Аннотация: разработана перспективная конструкция электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа, позволяющая увеличить площадь разделения растворов, увеличить производительность по прикатодному и прианодному пермеату, снизить гидравлическое сопротивление, повысить качество и эффективность разделения растворов, снизить материалоемкость на единицу объема устройства.
Ключевые слова: конструкция, электробаромембранный аппарат, мембрана, раствор, разделение.
Abstract: the perspective design of the elektrobaromembranny device of ploskokamerny type allowing to increase the area of division of solutions, to increase productivity on a prikatodny and prianodny permeat, to reduce hydraulic resistance, to increase quality and efficiency of division of solutions, to reduce material consumption by device unit of volume is developed.
Key words: design, elektrobaromembranny apparatus, membrane, solution, separation.

Анализируя отечественные и зарубежные литературные источники, занимающихся мембранными процессами разделения известны изобретения, которые относятся к области разделения, концентрирования и очистки растворов методами электромикрофильтрации, электроультрафильтрации, электронанофильтрации, электроосмофильтрации и могут быть использованы в химической, текстильной, целлюлозно-бумажной, микробиологической, пищевой и других отраслях промышленности.

Аналогом перспективной конструкции является баромембранный аппарат, приведенный в работе [1]. Прототипом перспективной конструкции является электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа, конструкция которого приведена в патенте [2].

Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа (рисунок 1) работает следующим образом.

Исходный раствор под давлением, превышающем осмотическое давление растворенных в нем веществ, через штуцер ввода разделяемого раствора 11 расположенный на диэлектрическом фланце корпуса 3, подается, минуя полимерную композицию 28 по каналу ввода разделяемого раствора 32, в первую камеру разделения образованную прикатодной мембраной 15, прокладкой 5 по внутреннему периметру которой расположены центральные прямоугольные углубления величиной 0,5 мм от их толщины и одной третьей их части по ширине, причем в эти центральные прямоугольные углубления по всему внутреннему периметру прокладки 5 вставлены концы сетки-турбулизатора 13 представляющей собой переплетенные под углом девяносто градусов в одной плоскости набор из нарезок катионообменных и анионообменных мембран соответственно, и прианодной мембраны 27,

образуя, таким образом, межмембранный канал в тех местах, где расположена сетка-турбулизатор 13 и где она отсутствует в прямоугольном переточном окне 19.

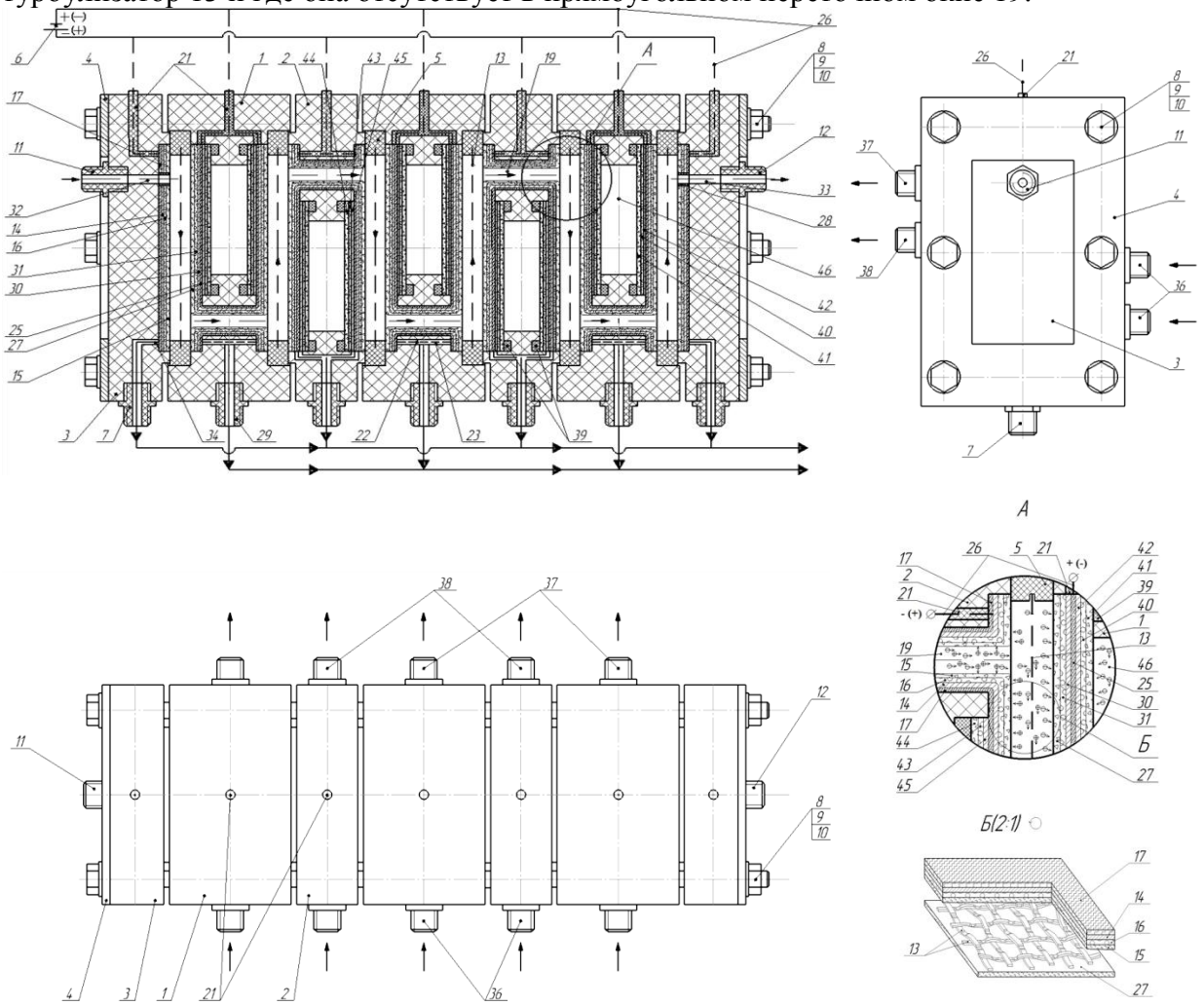


Рисунок 1 – Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа

В этот же момент времени к чередующимся диэлектрическим камерам корпуса с “выступом” и с “впадиной” 2 и 1, и диэлектрическим фланцам корпуса 3, включением устройства для подвода постоянного электрического тока 6 через электрические провода 26 проходящих в отверстиях 24, которые залиты полимерным компаундом 21 и соединенных с дренажными сетками 17 и 25, к аппарату подводится внешнее постоянное электрическое поле с заданной плотностью тока.

Раствор, двигаясь, перемешивается при помощи сетки-турбулизатора 13, и поступает к прикатодной и прианодной мембранам 15 и 27 соответственно, в зависимости от схемы подключения “минус” или “плюс”.

Из образовавшейся между прикатодными, прианодными мембранами 15, 27 расположенными на диэлектрическом фланце корпуса 3 и диэлектрической камере корпуса с “впадиной” 1 и прокладкой 5 камеры разделения, катионы и анионы, проникающие через прикатодную и прианодную мембраны 15 и 27, пористые подложки из ватмана 16 и 31, монополярно-пористые пластины электрод-катод и электрод-анод 14 и 30, фланцевые и дренажные сетки 17 и 25 уложенные последовательно друг на друге, проходят в пространстве между диэлектрическим фланцем корпуса 3 и монополярно-пористой пластине электрод-катод 14 и в пространстве дренажной сетки 26 и по каналам для отвода прикатодного и прианодного пермеата 34 и 23 отводятся через штуцера для отвода прикатодного и прианодного пермеата 7 и 29 в виде оснований и кислот и газа в зависимости от схемы подключения “минус” или “плюс”.

Оставшиеся в камере разделения анионы и катионы, движущиеся в ядре потока сетки-турбулизатора 13, переходят через прямоугольное переточное окно 19, межмембранного канала увеличенной площади в диэлектрической камере корпуса с “впадиной” 1, в следующую (вторую) камеру разделения, образованную соединенными между собой диэлектрическими камерами корпуса с “впадиной” и с “выступом” 1 и 2, и прианодными и прикатодными мембранами 27 и 15 соответственно в виде кислот и оснований и газа в зависимости от схемы подключения “минус” или “плюс”, при этом в пространстве прямоугольного переточного окна 19 чередующихся диэлектрических камер корпуса с “выступом” и с “впадиной” 2 и 1 образован межмембранный канал который на всю ширину и высоту под прокладкой 5 и от прокладки 5 до прокладки 5 с одной стороны чередующихся диэлектрических камер корпуса с “выступом” и с “впадиной” 2 и 1 по другую залит полимерной заливкой 20.

Раствор переходит из первой камеры разделения во вторую камеру разделения и далее по всем камерам разделения через прямоугольные переточные окна 19 чередующихся диэлектрических камер корпуса с “впадиной” и с “выступом” 2 и 1 всего аппарата, где происходит аналогичное разделение, катионы и анионы отводятся с пермеатом через прикатодные и прианодные мембраны 15 и 27 и по каналам для отвода прикатодного и прианодного пермеата 34 и 23, отводятся через штуцера для отвода прикатодного и прианодного пермеата 7 и 29 в виде оснований и кислот в зависимости от схемы подключения “минус” или “плюс”, а ретентат выводится минуя полимерную композицию 28, по каналу вывода разделяемого раствора 33.

Одновременно с подачей исходного раствора под давлением, превы-шающем осмотическое давление растворенных в нем веществ, через штуцер ввода разделяемого раствора 11 расположенного на диэлектрическом фланце корпуса 3, также подается исходный раствор под давлением, превышающем осмотическое давление растворенных в нем веществ, через камерные штуцера ввода исходного раствора 36 установленные на передней стенке диэлектрических камер корпуса с “выступом” и с “впадиной” 2 и 1 независимо для каждой диэлектрической камеры корпуса с “выступом” и с “впадиной” 2 и 1 и поступает в малые камеры разделения 46, где катионы проникают через малые прикатодные мембраны 44, малые пористые прикатодные подложки из ватмана 43, малые монополярно-пористые пластины электрод-катод 45, а анионы проникают через малые прианодные мембраны 41, малые пористые прианодные подложки из ватмана 40, малые монополярно-пористые пластины электрод-анод 42 соответственно в пространстве дренажной сетки 25 и отводятся самотеком в виде оснований и кислот и газа по каналам для отвода прикатодного и прианодного пермеата 34, 23 соответственно предварительно объединяясь с потоками оснований и кислот и газа, образованных при разделении в основных камерах разделения в зависимости от схемы подключения “минус” или “плюс”. Отработанные растворы из малых камер разделения 46 каждой диэлектрической камеры корпуса с “выступом” и с “впадиной” 2 и 1 в виде прианодного и прикатодного ретентата выводятся через установленные на задней стенке и камерных штуцеров вывода прианодного и прикатодного ретентата 38, 37 соответственно.

Исходный раствор, протекая по всем камерам разделения последова-тельно через весь межмембранный канал от одного диэлектрического фланца корпуса 3 до второго диэлектрического фланца корпуса 3, очищается от катионов и анионов в зависимости от схемы подключения “минус” или “плюс”, причем в прикатодном и прианодном пермеате содержатся различные растворенные газы, выделившиеся на монополярно-пористых пластинах электроде-катоде и электроде-аноде 14 и 30 соответственно в результате электрохимических реакций.

Увеличение площади для разделения растворов достигается за счет того, что мембраны размещены не только в камере разделения растворов, но и в малой камере разделения, за счет этого увеличивается и производительность по прикатодному и прианодному пермеату.

Снижение гидравлического сопротивления на единицу объема аппарата достигается за счет того, что сетка-турбулизатор представляет собой переплетенные под углом девяносто градусов в одной плоскости набор из нарезок катионообменных и анионообменных мембран, все соседние межузлия которой имеют насечки прямоугольной формы шириной 2 мм, кромки которых скошены на угол сорок пять градусов, глубина насечек составляет половину толщины нарезок катионообменных и анионообменных мембран, а сами насечки обращены к прианодным и прикатодным мембранам, то есть увеличивается проходное сечение камеры разделения.

Повышение качества и эффективности разделения растворов достигается за счет того, что увеличивается эффективная площадь для разделения растворов и возрастает производительность при объединении потоков пермеата полученных из основных камер разделения и малых камер разделения растворов.

Снижение материалоемкости на единицу объема устройства (аппарата) электробаромембранного разделения растворов достигается за счет того, что чередующиеся диэлектрические камеры корпуса с “выступом” и с “впадиной” выполнены с полостью в виде малой камеры разделения в форме прямоугольного параллелепипеда, толщина которого равна толщине диэлектрической камеры корпуса с “выступом” и с “впадиной” от одной ее стороны с уплотнительной поверхностью шип-паз до другую, высотой в три раза больше его толщины, а шириной равной ширине малой прикатодной и прианодной мембран.

На разработанной конструкции электробаромембранного 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. 2622659 Российская Федерация МПК B01D 61/42, B01D 61/46. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / О.А. Ковалева, С.И. Лазарев, С.В. Ковалев, В.И. Кочетов, Д.С. Лазарев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». - № 2016117512; заявл. 04.05.2016; опубл. 19.06.2017, Бюл. № 17. - 16 с.: ил.

References

1. Dytnersky Yu.I. Reverse osmosis and ultrafiltration / Yu.I. Dytnersky. – M.: Chemistry, 1978. 352 pages.

2. Stalemate. 2622659 Russian Federation MPK B01D 61/42, B01D 61/46. Elektrobaromembranny device of ploskokamerny type / O.A. Kovalyova, S.I. Lazarev, S.V. Kovalyov, V.I. Kochetov, D.S. Lazarev; applicant and patent holder FGBOOU WAUGH "Tambov state technical university". - No. 2016117512; заявл. 04.05.2016; опубл. 19.06.2017, Bulletin No. 17. - 16 pages: silt.

УДК 66.081.6
ББК 35.11

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОФИЛЬТРАЦИИ, НАНОФИЛЬТРАЦИИ И ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
APPLICATION OF PROCESSES OF MICROFILTRATION, NANOFILTRATION AND ELECTRONANOFILTRATION FOR INCREASE IN EFFICIENCY OF THE SCHEME OF DIVISION OF SOLUTIONS OF BIOCHEMICAL PRODUCTIONS

Рыжкин В.Ю., Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Мамонтов А.С., Пепе Л.
V.Yu. Ryzhkin, S.I. Lazarev, S.V. Kovalev, D.N. Konovalov, A.S. Mamontov, L. Pepe

Тамбовский государственный технический университет
(Россия, г. Тамбов)
Tambov state technical university
(Tambov, Russia)

Аннотация: разработана перспективная конструкция электробаромембранного аппарата трубчатого типа, позволяющая увеличить площадь разделения растворов, увеличить производительность и качество разделения растворов, снизить материалоемкость на единицу объема аппарата.
Ключевые слова: конструкция, электробаромембранный аппарат, мембрана, раствор, разделение.

Abstract: the perspective design of the elektrobaromembranny device of tubular type allowing to increase the area of division of solutions, to increase productivity and quality of division of solutions, to reduce material consumption by device unit of volume is developed.
Key words: design, elektrobaromembranny apparatus, membrane, solution, separation.

Для повышения эффективности схем разделения растворов биохимических производств известны изобретения, которые относятся к конструкциям мембранных аппаратов трубчатого типа и могут быть использованы для осуществления процессов мембранной технологии: микрофильтрации, нанофильтрации, электронанофильтрации и др.

Аналогом перспективной конструкции является мембранный аппарат, конструкция которого приведена в работе [1]. Прототипом перспективной конструкции является электробаромембранный аппарат трубчатого типа, устройство которого приведено в патенте [2].

Электробаромембранный аппарат трубчатого типа (рисунок 1) работает следующим образом.

Исходный раствор первого контура под давлением, превышающим осмотическое давление растворенных в нем веществ через штуцер ввода исходного раствора 10 подается во внутреннее пространство цилиндрического корпуса с ответными фланцами 1, где постепенно заполняет весь объем.

В этот же момент времени к аппарату подводится внешнее постоянное электрическое поле вызывающее определенную плотность тока в растворе путем подключения клемм устройства для подвода электрического тока 9 через прижимные решетки 5, 6, являющиеся монополярными электродами - анодом и катодом и соединенных в шахматном порядке только с одной из торцевых поверхностей прианодных, прикатодных дренажных сеток 32, 31 соответственно.

Раствор, протекает в межмембранном пространстве между цилиндрическим корпусом с ответными фланцами 1, трубными решетками 3 и прианодными и прикатодными мембранами 27, 29, расположенными на трубках 25, двигаясь перемешивается при помощи сетки-турбулизатора 20.

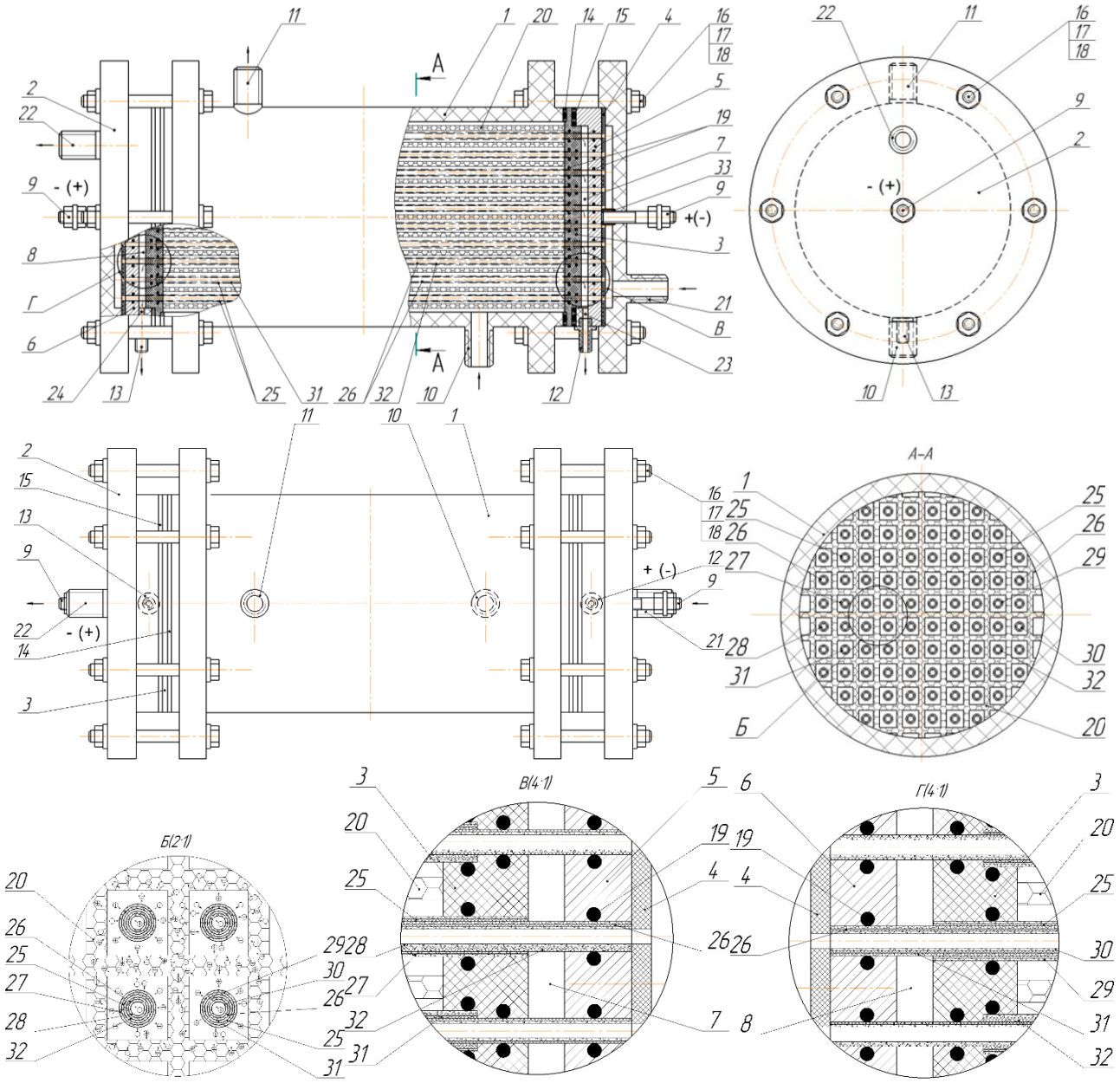


Рисунок 1 – Электробаромембранный аппарат трубчатого типа

В межмембранном пространстве вещество, растворенное в жидкости диссоциирует на ионы, под действием электрического тока анионы и катионы проникают через прианодные и прикатодные мембраны 27, 29 соответственно, в зависимости от схемы подключения электродов «плюс» или «минус», далее сквозь трубки 25 и попадают в зазор между внутренней поверхностью трубки 25 и внешней поверхностью трубки 26, где размещены прианодные, прикатодные дренажные сетки 32, 31 соответственно, а затем самотеком выдавливаются с прианодным и прикатодным пермеатами и газами, образующимися на прианодных, прикатодных дренажных сетках 32, 31 в результате электрохимических реакций в сборники прианодного и прикатодного пермеата 7, 8, образованные между трубными решетками 3 и прижимными решётками 5, 6, обеспечивающие минимальный зазор в 7 мм. Далее прианодный и прикатодный пермеат отводится через каналы прианодного и прикатодного пермеата 23, 24, расположенными в сечении аппарата от горизонтальной оси под углами $3\pi/2$ совпадающими с отверстиями в штуцерах вывода прианодного и прикатодного пермеата 12, 13 вкрученных на резьбе в прижимные решётки 5, 6 соответственно в виде кислот и оснований и растворенных газов в зависимости от схемы подключения электродов «плюс» или «минус».

Таким образом, из раствора последовательно протекающего по всему межмембранному пространству электробаромембранного аппарата трубчатого типа, образованного между цилиндрическим корпусом с ответными фланцами 1, трубными решетками 3 и прианодными и прикатодными мембранами 27, 29, в зависимости от схемы подключения электродов «плюс» или «минус», в котором расположена сетка-турбулизатор 20, в виде анионов и катионов удаляются растворенные вещества.

Исходный раствор второго контура подается под давлением, превышающем осмотическое давление растворенных в нем веществ, одновременно с подачей исходного раствора первого контура через штуцер ввода исходного раствора 21, расположенного в сквозном отверстии с резьбой с внешней стороны торцевого фланца 2, в его сечении под углом к горизонтальной оси $2\pi/3$ и попадает в канал для ввода исходного раствора, образованного между торцевым фланцем 2, диэлектрической втулкой 33 и прокладкой 4 с одной стороны аппарата. Далее исходный раствор распределяется из канала для ввода исходного раствора по восемьдесять восьми отверстиям прокладки 4 соосно совпадающим с внутренними отверстиями трубок 26 с прианодными и прикатодными мембранами 28, 30 перекачивается по всей длине образующих трубок 26 с прианодными и прикатодными мембранами 28, 30 через восемьдесять восемь отверстий в прокладке 4 и собирается в канал для вывода ретентата, который образован между торцевым фланцем 2, диэлектрической втулкой 33 и прокладкой 4, с другой стороны аппарата, и выводится из него в виде ретентата через штуцер вывода ретентата 21, расположенного в сквозном отверстии с резьбой с внешней стороны торцевого фланца 2, в его сечении под углом к горизонтальной оси $\pi/2$. При действии избыточного давления и электрического тока, наложенных на систему «мембрана-раствор» по всей длине образующих трубок 26 с прианодными и прикатодными мембранами 28, 30 осуществляется отвод анионов и катионов диссоциированных на ионы веществ, которые проникают через прианодные и прикатодные мембраны 28, 30 соответственно, в зависимости от схемы подключения электродов «плюс» или «минус», далее сквозь трубки 26 и попадают в зазор между внутренней по-верхностью трубки 25 и внешней поверхностью трубки 26, где размещены прианодные, прикатодные дренажные сетки 32, 31 соответственно, а затем самотеком выдавливаются с прианодным и прикатодным пермеатами и газами, образующимися на прианодных, прикатодных дренажных сетках 32, 31 в результате электрохимических реакций в сборники прианодного и прикатодного пермеата 7, 8, образованные между трубными решетками 3 и прижимными решётками 5, 6, обеспечивающие минимальный зазор в 7 мм. Далее прианодный и прикатодный пермеат отводится через каналы прианодного и прикатодного пермеата 23, 24, расположенными в сечении аппарата от горизонтальной оси под углами $3\pi/2$ совпадающими с отверстиями в штуцерах вывода прианодного и прикатодного пермеата 12, 13 вкрученных на резьбе в прижимные решётки 5, 6 соответственно в виде кислот и оснований и растворенных газов, в зависимости от схемы подключения электродов «плюс» или «минус».

Таким образом, из раствора последовательно протекающего по всему внутреннему пространству трубок 26 с прианодными и прикатодными мембранами 28, 30 и перекачиваемому по всей длине образующих трубок 26 с прианодными и прикатодными мембранами 28, 30 из электробаромембранного аппарата трубчатого типа в зависимости от схемы подключения электродов «плюс» или «минус», в виде анионов и катионов удаляются растворенные вещества.

Торцевые концы трубок 25 с прианодными и прикатодными мембранами 27, 29 закреплены в трубных решётках 3 при помощи кольцевых прокладок 19 вставленных в посадочную поверхность на внутренней стороне трубных решёток 3, которые охватывают концы трубок 25 с внешней стороны вместе с прианодными и прикатодными мембранами 27, 29 и препятствуют протеканию разделяемого раствора в сборники прианодного и прикатодного пермеата 7 и 8 соответственно.

Торцевые концы трубок 26 с прианодными и прикатодными мембранами 28, 30 закреплены в трубных решётках 3 при помощи кольцевых прокладок 19 вставленных в

посадочную поверхность на внутренней стороне трубных решёток 3, которые охватывают с внешней стороны трубки 26, а также трубки 26 и трубки 26 с прианодными, прикатодными дренажными сетках 32, 31 вставленных в посадочную поверхность на внутренней стороне прижимных решеток 5, 6.

Увеличение площади разделения растворов достигается за счет того, что прианодные и прикатодные мембраны размещенные на трубках 25 дополнительно размещены и на трубках 26 соответственно, что, как следствие, увеличивает производительность и качество разделения растворов по сравнению с аппаратом прототипом.

Снижение материалоемкости на единицу объема аппарата по сравнению с аппаратом прототипом достигается за счет того, что вместо щупов правых и левых цилиндрических, выполненных из целиковых прутков, прианодные и прикатодные дренажные сетки 32, 31 выполнены мешьшей массой.

На разработанной конструкции электробаромембранного аппарата трубчатого типа без наложения электрического поля можно проводить баромембранные процессы, например микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос при разделении растворов биохимических, машиностроительных и пищевых производств.

Список использованной литературы

1. Дубяга В.П. и др. Полимерные мембраны / В.П. Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталевский. - М.: Химия, 1981.- 232 с.

2. Пат. 2625669 Российская Федерация МПК B01D 61/42, B01D 61/46. Электробаромембранный аппарат трубчатого типа / О.А. Ковалева, С.И. Лазарев, Р.В. Попов, С.В. Ковалев, К.С. Лазарев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет». - № 2016108759; заявл. 10.03.2016; опубл. 18.07.2017, Бюл. № 20. - 13 с.: ил.

References

1. Dubyaga V. P., etc. Polymeric membranes / Accusative of Dubyaga, L.P. Perepechkin, E.E. Katalevsky. - M.: Chemistry, 1981. - 232 pages.

2. Stalemate. 2625669 Russian Federation MPK B01D 61/42, B01D 61/46. Elektrobaromembranny device of tubular type / O.A. Kovalyova, S.I. Lazarev, R.V. Popov, S.V. Kovalyov, K.S. Lazarev; applicant and patent holder FGBOU VPO "Tambov state technical university". - No. 2016108759; zayavl. 10.03.2016; opubl. 18.07.2017, Bulletin No. 20. - 13 pages: silt.

УДК 54-128.4:544.6.018.462.42
ББК 24.7

ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ
SOLID-POLYMER ION-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON POLYSILSESQUIOXANES AND THE MECHANISM OF THEIR PROTON CONDUCTIVITY

Фомина Л.В. [1], Малахова Е.А. [1], Лебедева О.В. [2], Пожидаев Ю.Н. [2],
Безносюк С.А. [3], Фомин А.С. [3], Раскулова Т.В. [1]
L.V. Fomina [1], E.A. Malakhova [1], O.V. Lebedeva [2], Yu.N. Pozhidaev [2],
S.A. Beznosyuk [3], A.S. Fomin [3], T.V. Raskulova [1]

[1]Ангарский государственный технический университет (Россия, г. Ангарск)
[2]Иркутский национально-исследовательский технический университет (Россия, г. Иркутск)
[3]Алтайский государственный университет (Россия, г. Барнаул)
[1]Angarsk state technical university (Angarsk, Russia)
[2]Irkutsk national research technical university (Irkutsk, Russia)
[3]Altai state university (Barnaul, Russia)

Аннотация. Сформированные методом золь-гель синтеза протонпроводящие гибридные органо-неорганические композиты на основе тетраэтоксисилана и сульфированных сополимеров стирола (Ст) и аллилглицидилового эфира (АГЭ) отличаются высокими обменной ёмкостью и удельной проводимостью. Квантово-химический расчёт органо-неорганического композита, состоящего из 78 атомов, позволяет связать увеличение протонной проводимости гибридных мембран с генерацией кристаллизационной воды при самоорганизации макромолекул диоксида кремния.
Ключевые слова: гибридные органо-неорганические композиты, удельная проводимость, квантово-химический расчёт.
Abstract. Proton-conducting hybrid organo-inorganic composites based on tetraethoxysilane and sulfonated copolymers of styrene (St) and allyl glycidyl ether (AGE) formed by the sol-gel synthesis method are characterized by high exchange capacity and specific conductivity. The quantum-chemical calculation of the organic-inorganic composite consisting of 78 atoms allows us to associate the increase in the proton conductivity of hybrid membranes with the generation of crystallization water during the self-organization of silicon dioxide macromolecules.
Keywords: hybrid organic-inorganic composites, specific conductivity, quantum chemical calculation.

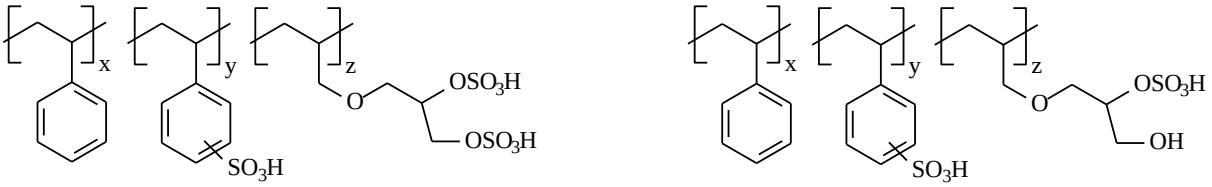
Ионообменные материалы и мембраны используются в аналитической и препаративной химии, химической и биотехнологиях, в механических и микроэлектронных устройствах, в энергетике, медицине и экологии, в связи с чем, являются объектами пристального изучения и совершенствования. Ионообменные материалы подразделяют на три класса [1]: высокомолекулярные мембраны на основе полимеров, содержащих функциональные ионообменные группировки, неорганические мембранные материалы и гибридные органо-неорганические материалы. Последние приобретают особую значимость в составе мембранно-электродного блока топливных элементов (ТЭ). Это связано, в первую очередь, с широчайшей возможностью модификации их проводящих, механических и химических свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов.

На сегодняшний день в литературе описано значительное количество гибридных материалов, для которых приводятся два основных типа морфологических (структурных) моделей [2, 3]: взаимопроникающих сеток и дисперсных систем. Обсуждается также и механизм протонной проводимости синтезируемых композитов, связанный, по мнению ряда авторов, с формированием в структуре композита каналов для протонного транспорта по эстафетному, прыжковому [4], диффузионному пути, по механизму, связанному с движением полимерной цепи материала [3]. Показано, что введение неорганической составляющей в

полимерную органическую матрицу приводит к повышению протонной проводимости. Величина протонной проводимости полимерных мембран зависит от природы полимерной цепи, концентрационной плотности ионных групп в полимерах, типа связывания воды с микроструктурой полимера [3]. Однако систематические исследования структуры и проводимости гибридных композитов в литературе отсутствуют.

Нами синтезированы гибридные композиты органических (со)полимеров различной природы и кремний органических прекурсоров, отличающиеся высокой протонной проводимостью [5]. Для большинства изученных систем установлено увеличение протонной проводимости при введении в структуру композита диоксидкремниевого полимерного блока [6]. *Цель* данной работы – теоретическое исследование структуры ионообменных композитов на примере диоксида кремния с сульфированными сополимерами стирола (Ст) и аллилглицидилового эфира (АГЭ) и обсуждение механизма их протонной проводимости.

Сополимеры Ст и АГЭ с последующим сульфированием получали согласно методике, приведённой в источнике [5]. Степень сульфирования сополимеров можно менять от 12 до 98 % мол. Структура сульфированных сополимеров Ст и АГЭ включает звенья стиролсульфокислоты, сульфоэфиров, гидроксильные группы (рисунок 1 а, б).

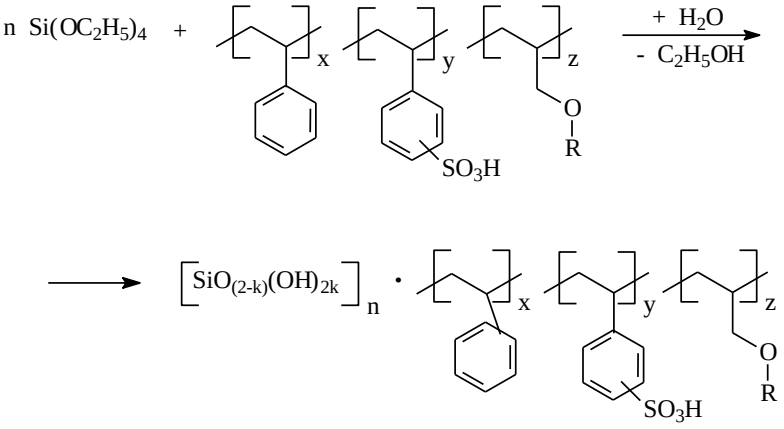


а б

где x = 2÷72; y = 3÷43; z = 1.

Рисунок 1 – Схема структур сульфированных сополимеров стирола и аллилглицидилового эфира.

Формирование гибридных мембран на основе сульфированных сополимеров Ст и АГЭ с тетраэтоксисиланом (ТЭОС) подробно описано в источнике [7]. Схематически процесс образования композита Ст–АГЭ–$SiO_{(2-k)}(OH)_{2k}$ представлен на рисунке 2.



где R: CH_2–CH(OH)–CH_2–OSO_3H.

Рисунок 2 – Схема структуры органо-неорганического композита Ст–АГЭ–$SiO_{(2-k)}(OH)_{2k}$.

Методами сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показано, что в ходе золь-гель синтеза формируется система из блоков дисперсной фазы размером не более 10 нм. Косвенным подтверждением пространственно сшитой структуры мембран Ст–АГЭ–SiO_2 является их термостойкость до 130 °С, нерастворимость в воде, органических растворителях.

Из полученных гибридных композиционных материалов сформированы прочные эластичные мембраны, характеризующиеся высокой термической, химической устойчивостью (температура термоокислительной устойчивости 220 °С). Значения удельной электропроводности гибридных мембран линейно возрастают (табл. 1) в интервале температур 303-343 K (при относительной влажности 75 %). Механические свойства синтезированных мембран определяются температурным режимом сшивки: с увеличением

температуры сшивки от 60 до 120 °С модуль упругости мембран при растяжении возрастает практически в 19 раз. Эластичность материалов уменьшается, о чем свидетельствует изменение значения относительного удлинения образцов при разрыве (табл. 1).

Таблица 1 – Ионообменные и механические свойства мембран Ст–АГЭ–SiO_2

Ионообменные характеристики					Механические характеристики			
Ионообменная емкость, мг-экв/г			3,50		Температура сшивки, °С	60	80	120
Энергия активации протонного переноса, кДж/моль			24,5 ± 0,7		Модуль упругости при растяжении, МПа	17	97	322
Удельная электропроводность от температуры, сСм/см					Прочность при разрыве, МПа	4	7	4
303 К	313 К	323 К	333 К	343 К	Относительное удлинение при разрыве, %	37	12	1
1,35	2,04	2,93	3,79	4,21				

На данном этапе работы проведено квантово-химическое изучение формирования органо-неорганического композита Ст–АГЭ–SiO_2. Принимая во внимание экспериментальный факт обнаружения в композите ковалентной связи C–O–Si, выполнено моделирование структуры ковалентно связанного сульфированного органического сополимера с фрагментом диоксида кремния, а также структуры, образованной только межмолекулярными связями. Рассмотрены две модели самоорганизации локальной «сшивки» сульфированного сополимера и диоксида кремния в органо-неорганическом композите: 1) образование супрамолекулярной структуры за счёт внешних водородных связей и межмолекулярных нелокальных взаимодействий Ван-дер-Ваальса между диоксидом кремния и сульфированным сополимером; 2) образование супермолекулярной структуры за счёт сшивки диоксида кремния и сульфированного сополимера локальной ковалентной связью C–O–Si с дополнительными внутримолекулярными водородными связями и межмолекулярными взаимодействиями Ван-дер-Ваальса.

При моделировании использована локальная структура композита (рис. 3), содержащая в органической углеродной цепочке одну сульфоароматическую и две сульфатных группы (51 атом), в неорганической составляющей – атомы кремния, кислорода и водорода (27 атомов). Общее количество атомов в моделируемом композите 78. С помощью пакета программ Orca

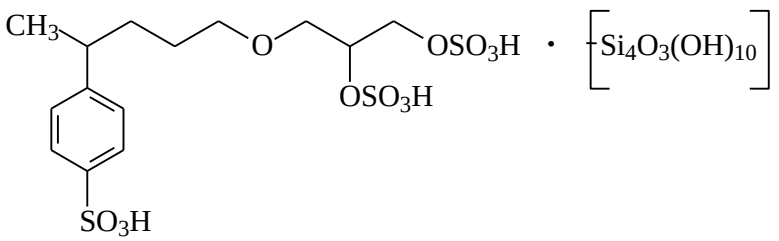


Рисунок 3 – Схема модельной структуры органо-неорганического композита Ст–АГЭ–SiO_2.

[8] методом функционала плотности Becke/Perdew (BP) в базисном наборе def2-SVP и с учетом энергии нулевых колебаний выполнен расчёт оптимизированных локальных структур сопряжения блоков: сульфированного Ст–АГЭ и кремнекислородного.

Учитывающий неоднородность распределения электронной плотности метод BP или BP86 относится к методам обобщенных градиентов (GGA). Он применяется для расчета электронной структуры и оптимизации геометрии многоатомных систем, существенно отличающихся от систем однородного электронного газа [9]. Метод BP86 в сочетании с базисным набором def2-SVP и применением опции ускорения вычислений за счет аппроксимации кулоновских интегралов остовных электронов (RIJ) позволяет повысить производительность (в сравнении с B3LYP), сохраняя при этом точность вычислений [10].

На первом этапе проведена полная оптимизация энергии структур для двух различных стартовых ориентаций и различных относительных расположений полимерной органической молекулы и фрагмента диоксида кремния, которые контактировали между собой за счёт Ван-дер-Ваальсовых межмолекулярных взаимодействий. Данные межмолекулярные комплексы не обеспечивали устойчивости сопряжения органической и неорганической компонент композитов.

Дальнейшая оптимизация геометрии рассматриваемых наноструктур проведена с применением метода аппроксимации вычисления интегралов кулоновских и обменных взаимодействий RIJK. В результате чего рассчитаны электронная энергия (E), внутренняя энергия, энтальпия и свободная энергия Гиббса (G) выбранного фрагмента композита при стандартных термодинамических условиях (295 К, 1 атм). Выборочные результаты расчёта приведены в таблице 2. Энергии четырёх структур отсчитываются от энергии структуры 4.

Таблица 2 – Сравнение параметров энергии метастабильных состояний органо-неорганического композита Ст–АГЭ–SiO_2 в различных моделях сопряжения

Номер структуры	Электронное состояние	Энергия электронного возбуждения, эВ/(кДж/моль)	Изменение свободной энергии Гиббса ΔG, эВ/(кДж/моль)	Число водородных связей (n)
1	Супрамолекула 0	0,49/(47,7)	0,35/(33,5)	10
2	Супрамолекула 1	1,32/(127,4)	1,06/(102,2)	6
3	Супермолекула 1	1,06/(102,5)	0,89/(85,7)	9
4	Супермолекула 0	0	0	10

Первая и вторая структуры (табл. 2) представляют собой супрамолекулы, в которых взаимодействие между фрагментами сульфированного сополимера Ст–АГЭ и SiO_2 осуществляется водородными связями. В первой структуре 10 водородных связей образованы гидроксильными группами, атомами кислорода неорганического полимера и сульфо- и двумя сульфатными группами органической части композита; во второй структуре (n = 6) – гидроксильными группами диоксида кремния, эфирным атом кислорода и одной (крайней) сульфатной группой органического фрагмента композита. Вторая структура (супрамолекула 1) находится в возбуждённом на 80 кДж/моль по электронной энергии состоянии по сравнению с первой (супрамолекула 0). И в первой, и во второй структурах супрамолекулярной связи композита имеются внутримолекулярные водородные связи в неорганическом и органическом фрагментах, а также молекула кристаллизационной воды.

В третьей и четвёртой моделях супермолекулярной связи композита происходит сшивка органического и неорганического фрагментов макромолекул полимеров путём замещения крайней (структура 3) или срединной (структура 4) сульфатных групп (образовавшихся при сульфировании сополимеров по оксирановому кольцу) на диоксидкремниевый фрагмент, связывающийся ковалентно с образованием связи C–O–Si. Оторвавшиеся молекула серной кислоты (при замещении сульфатной группы диоксидкремниевым фрагментом) и молекула воды (при самоорганизации неорганического полимера композита), составляющие фазу растворителя, участвуют в образовании межмолекулярных связей с супермолекулой композита и в третьей, и в четвёртой моделях, при этом молекула воды даёт две и три межмолекулярные водородные связи, соответственно.

Модели 1-4 органо-неорганического композита содержат диоксидкремниевый фрагмент в ринговой (кольцевой) конфигурации, который имеет термодинамическую и механическую устойчивость. Предшественником такой конфигурации в процессе синтеза гибридных мембран может быть дендритная конфигурация (интермедиат). Являясь термодинамически метастабильной, она проявляет механическую неустойчивость в центральном узле дендрита из-за отрицательных колебательных частот атомов. Переход дендритной конфигурации в ринговую сопровождается «выбросом» одной молекулы воды на данную группу атомов диоксида кремния. Эта «кристаллизационная» молекула воды остаётся связанной с ринговой конфигурацией неорганического полимера парой межмолекулярных водородных связей. Ринговая конфигурация диоксида кремния обеспечивает динамическую стабильность образованных при её участии супра- и супермолекулярной связей композита. Если молекула воды «испарится», структура станет менее стабильной. Брутто-формула модели при замене дендритной структуры неорганического блока на ринговую не меняется, поэтому структуры моделей можно сравнивать по электронной энергии и свободной энергии Гиббса (табл. 3).

Таблица 3 – Сравнение параметров энергии состояний дендритной и ринговой моделей диоксида кремния

Структура	ΔE/ΔG, кДж/моль	*n*
$Si_4O_3(OH)_{10}$ line	34,3/26,5	3
$Si_4O_4(OH)_8 \cdot H_2O$ cycle	0/0	4

Кристаллизационная вода, образовавшаяся на стадии формирования ринга, присутствует по всех структурах органо-неорганического композита и стабилизирует их по разным каналам. Молекула воды через один атом водорода связывает водородными связями кислород ринговой части неорганического блока, а через другой (блуждающий) атом водорода – эфирный кислород или сульфатный кислород органической части композита. В четвёртой модели молекула воды образует три связи. При этом третья связь образуется через кислород воды с молекулой кристаллизационной серной кислоты. Появление в структуре супермолекулекулярной связи композита кристаллизационных воды и серной кислоты объясняет увеличение протонной проводимости органо-неорганических мембран в сравнении с мембранами на основе сополимеров Ст–АГЭ в отсутствии неорганического полимера. Принимая во внимание найденную величину энергии активации протонного переноса (табл. 1), можно предположить, что перенос протона в полученных композитных материалах осуществляется по эстафетному механизму.

По результатам квантово-химического расчёта модельных структур композита из сульфированного сополимера Ст–АГЭ и диоксида кремния, образованных 78 атомами, можно заключить, что из двух направлений самоорганизации локальной «сшивки» в органо-неорганическом композите энергетически выгоднее образование супермолекулярной связи при ринговой конфигурации диоксидкремниевого фрагмента. Роль неорганического полимерного фрагмента в исследуемых композитных материалах – генерирование кристаллизационной воды, облегчающей перенос протонов по толщине мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-58-45011).

Список использованной литературы

1. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3. С. 33-53.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка. 1979. 160 с.
3. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б. и др. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515-527.
4. Зюбина Т.С., Писарева А.В., Добровольский Ю.А. и др. Моделирование гидратации и протонного переноса в твёрдых электролитах на основе фенолсульфокислот // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 528-539.
5. Покровская М.А., Раскулова Т.В. Сополимеризация аллилглицидилового эфира со стиролом // Вестник АГТА. 2011. № 5. С. 87-92.
6. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А. и др. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191-220.
7. Lebedeva O.V., Malahova E.A., Sipkina E.I., ChesnokovaA.N., KuzminA.V. и др. Ion Exchange Membranes Based on Silica and SulfonatedCopolymers of Styrene with Allyl Glycidyl Ether // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. №. 9. pp. 763-769.
8. Neese F The ORCA program system. Wiley interdisciplinary Reviews //Comput. Mol. Sci., 2012. V. 2. Issue 1. Pp. 73-78.
9. Se´rgio Filipe Sousa, Pedro Alexandrino Fernandes, and Maria Joa˜o Ramos General Performance of Density Functionals // J. Phys. Chem. A., 2007. V. 111. Pp.10439-10452.
10. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. Pp. 1057-1065.

Научное издание

«Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты коррозии»

Материалы Международной конференции

23 - 25 октября 2019 года

Издательство ИП Чеснокова А.В.

392020, г. Тамбов, ул. О. Кошевого 14. Тел. (4752) 53-60-84.

Подписано в печать 08.10.2019 г. Формат 60x84[1]/8.
Объем – 26,3 усл. печ. л. Тираж 50 экз. Заказ № 672.