

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 620.197.3

М. А. Плетнёв, доктор химических наук, доцент,
начальник управления «Центр стратегических инициатив и развития»;
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова
О. А. Овечкина, заместитель директора;
Н. С. Булдакова, инженер;
Н. В. Новикова, инженер;
В. К. Миллер, инженер
ЗАО «Ижевский нефтяной научный центр»

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Экспериментально исследовано влияние металл-углеродных нанокomпозитов на защитное действие ингибиторов коррозии при коррозии стали в различных средах. Показано, что добавки малых количеств нанокomпозитов увеличивают защитное действие ингибиторов. Обсуждены возможные причины обнаруженных эффектов.

Ключевые слова: металл-углеродные нанокomпозиты, ингибиторы коррозии, защитное действие

Металл-углеродные нанокomпозиты нашли применение при модификации полимерных материалов: компаундов, клеевых составов, связующих для стекло-, базальто- и углепластиков на основе эпоксидных смол, фенольно-каучуковых композиций, полиимидных и полиимидоамидных композиций, материалов на основе поликарбонатов, поливинилхлорида и других полярных полимеров [1]. При этом сверхмалые количества – от нескольких тысячных процента – наноматериалов существенно влияют на комплекс физико-химических и механических свойств компактных полимеров.

При адсорбции на границе металл – электролит ингибиторов коррозии формируются полимолекулярные слои, обладающие высоким защитным эффектом [2]. Уплотнение адсорбционного слоя за счет влияния металл-углеродных нанокomпозитов могло бы, как и в случае полимеров, привести к изменению свойств этого слоя, в том числе и к повышению защитного действия ингибиторов коррозии. Настоящая работа посвящена проверке этой гипотезы.

Экспериментальные исследования

На первом этапе работы были исследованы влияние металл-углеродных нанокomпозитов на защитное действие ингибитора коррозии ВНХ-Л-113 (1-морфолинометилциклогексилламин) в нейтральных водных растворах состава NaCl 70 мг/л, Na₂SO₄ 80 мг/л. Для обеспечения растворимости ингибитора в электролит добавляли 10 % изопропилового спирта. Медь-углеродный нанокomпозит производства ОАО «Ижевский электромеханический завод „Купол“» вводили в коррозионную среду в виде дисперсии в изопропиловом спирте в интервале концентраций 0,005–0,5 % от массы ингибитора, концентрация которого была постоянной и составила 50 мг/л. Время экспозиции образцов металла в коррозионной среде составила 90 часов.

Для определения скорости коррозии электродов из Ст20 использовали индикатор скорости коррозии Монитор-1.

Из приведенных результатов (рис. 1) видно, что при увеличении концентрации медь-углеродного нанокomпозита в исследованном интервале концентраций защитное действие ингибитора возрастает.

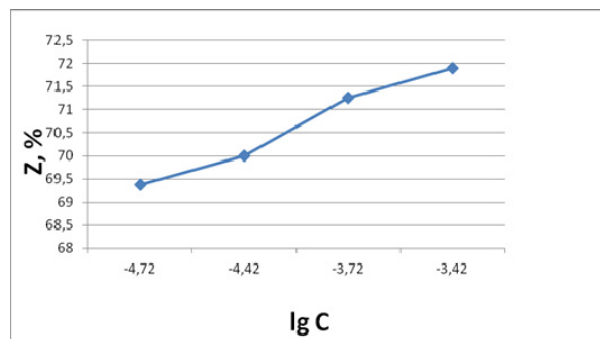


Рис. 1. Зависимость степени защиты ингибитора ВНХ-Л-113 при коррозии Ст 20 от логарифма концентрации медь-углеродного нанокomпозита

Приведенные результаты дали основание предположить, что медь-углеродный нанокomпозит может влиять и на защитное действие ингибиторов сероводородной коррозии, используемых в нефтегазовой промышленности.

Исследования проводили на модели пластовой воды Мишкинского месторождения с содержанием сероводорода 80 мг/дм³ электрохимическим и гравиметрическим методами в соответствии со стандартом ОАО НК «Роснефть» [3] и аттестованными методами [4, 5]. Для испытаний использовали фосфорсодержащий ингибитор коррозии (ИК), применяемый на большинстве месторождений ОАО «Удмуртнефть».

Электрохимические исследования выполняли с помощью индикатора скорости коррозии Монитор-2. В ячейках объемом 650 см³ с исследуемой моделью пластовой воды измеряли скорость коррозии в неингибированной и ингибированной средах. ИК дозировали в товарной форме, наноккомпозит – в виде суспензии в изопропиловом спирте. Общая продолжительность испытаний составляла 6 часов.

Измерения проводили при рабочей концентрации ИК 25 мг/дм³ с последующим снижением до 15, 10, 5 мг/дм³. Оптимальные концентрации наноккомпозита (0,001; 0,01; 0,1 мг/дм³) были определены на основании имеющегося опыта их применения в других областях и серии предварительных испытаний.

Электрохимические исследования выполняли с помощью индикатора скорости коррозии Монитор-2. В ячейках объемом 650 см³ с исследуемой моделью пластовой воды измеряли скорость коррозии в неингибированной и ингибированной средах. ИК дозировали в товарной форме, наноккомпозит – в виде суспензии в изопропиловом спирте. Общая продолжительность испытаний составляла 6 часов.

Измерения проводили при рабочей концентрации ИК 25 мг/дм³ с последующим снижением до 15, 10, 5 мг/дм³. Оптимальные концентрации наноккомпозита (0,001; 0,01; 0,1 мг/дм³) были определены на основании имеющегося опыта их применения в других областях и серии предварительных испытаний. Результаты, полученные электрохимическим методом, представлены на рис. 2.

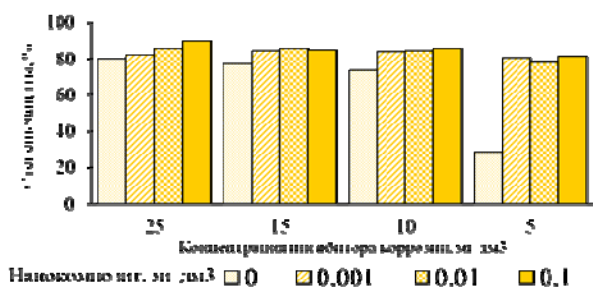


Рис. 2. Влияние концентрации наноккомпозита на защитную способность реагента при разных концентрациях ИК

Снижение концентрации ингибитора коррозии привело к уменьшению его защитного действия, при этом введение в коррозионно-активную среду нанодобавки оказывает положительное влияние на эффективность реагента. Вне зависимости от выбранных концентраций наноккомпозита защитный эффект сохраняется на требуемом уровне, поэтому для подтверждения полученных результатов арбитражным гравиметрическим методом была выбрана наименьшая концентрация наноккомпозита 0,001 мг/дм³.

Эффективность ИК определяли на установке для оценки защитной способности ингибиторов коррозии гравиметрическим методом. Для проведения испытаний использовали плоские образцы (пластины), изготовленные из стали Ст3. Общая продолжительность испытаний составляла 6 часов.

Гравиметрический метод оценки работы ингибитора показал, что добавление наноккомпозита в агрес-

сивную среду действительно оказывает положительное влияние на защитное действие реагента (рис. 3).

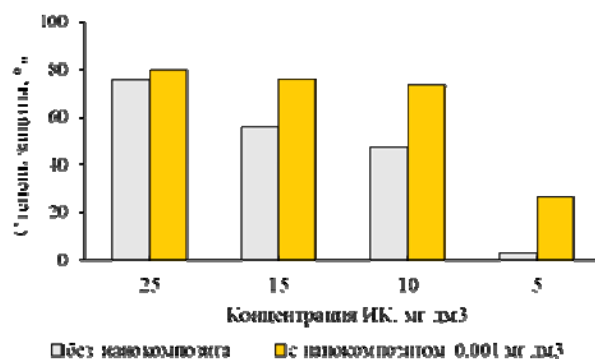


Рис. 3. Зависимость степени защиты ингибитора от концентрации реагента и наноккомпозита

Таким образом, медь-углеродный наноккомпозит повышает защитное действие различных по химической природе ингибиторов коррозии в различных коррозионных средах.

Обсуждение результатов

Введение в состав полярных полимеров медь-углеродных наноккомпозитов приводит к структурированию среды, уменьшению количества дефектов, что обеспечивает улучшение физико-механических характеристик эпоксидных композиций [6]. Высокая поверхностная энергия наночастиц рассеивается в окружающую среду, создавая в ней определенной частоты флуктуации, что, в свою очередь, приводит к ориентации и плотной упаковке молекул среды вблизи наночастиц с образованием определенной толщины граничных слоев. При совпадении частот колебаний молекул среды с частотой флуктуаций, создаваемой наноструктурой, наблюдается явление интерференции волн с образованием связей между молекулами и наночастицами [7].

Приведенные выше способы интерпретации влияния сверхмалых концентраций металл-углеродных наноккомпозитов на свойства полимеров [8] можно применить и к влиянию этих наноструктур на защитные свойства ингибиторов коррозии. Косвенным подтверждением сходства механизма действия наночастиц служит то обстоятельство, что в обоих случаях эффект оказывают сверхмалые концентрации наноккомпозитов – сотые доли процента от массы действующего вещества (ингибитора коррозии).

Известно, что малополярный ингибитор с гидрофобными органическими радикалами в нейтральной среде легко адсорбируется на границе раздела металл – электролит, что и обуславливает его защитное действие [9]. Высокая поверхностная энергия металл-углеродных наночастиц влияет, по-видимому, на адсорбционную способность ингибиторов, а также на свойства адсорбционного слоя, обеспечивающего защитное действие.

Для выявления природы обнаруженного в настоящей работе влияния сверхмалых концентраций металл-углеродных наноккомпозитов на свойства ингибиторов коррозии необходимо провести комплекс

дополнительных электрохимических и физико-химических исследований.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А. И. Алцыбеевой за предоставленный образец ингибитора, А. Г. Перевощикову за участие в получении экспериментальных данных, НИЦ ОАО «Ижевский электрохимический завод „Купол“» за образцы металл-углеродных нанокomпозитов.

Библиографические ссылки

1. Опыт применения металл/углеродных нанокomпозитов для модификации материалов / О. А. Ковязина, В. В. Тринеева, Л. Ф. Ахметшина и др. // Нанотехнологии – производству 2010 : тез. докл. 7-й Междунар. науч.-практ. конф., Россия, г. Фрязино, 1–3 дек. 2010 г. – Фрязино, 2010. – С. 53–54.
2. Плетнев М. А., Решетников С. М. Поверхностные и объемные эффекты в ингибировании кислотной коррозии металлов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 132–138.
3. Стандарт ОАО НК «Роснефть». Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов: деэмульгаторов, ингибиторов корро-

зии, ингибиторов бактерицидов, ингибиторов солеотложений на объектах добычи углеводородного сырья компании.

4. ФР.1.31.2005.01710. МВИ Ингибиторы коррозии. Определение защитного действия гравиметрическим методом.
5. ФР.1.31.2005.01711. МВИ Ингибиторы коррозии. Определение защитного действия электрохимическим методом.
6. ИК спектроскопическое исследование структуры эпоксидной композиции, модифицированной медь/углеродным нанокomпозитом, и процессов, связанных с ее модификацией / М. А. Чашкин, В. В. Тринеева, М. А. Вахрушина, А. И. Захаров, В. И. Кодолов // Хим. физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 223–230.
7. Кодолов В. И., Хохлаков Н. В. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем / Ижев. гос. с.-х. акад. – Ижевск, 2009. – 416 с. – URL: <http://bib.convdocs.org/v25492/?download=file> (дата обращения: 30.04.2014).
8. Кодолов В. И., Тринеева В. В. К вопросу о теории модифицирования полимерных материалов сверхмалыми количествами металл/углеродных нанокomпозитов // Хим. физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 357–369.
9. Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи хим. наук. – 2004. – Т. 73. – № 1. – С. 79–93.

* * *

M. A. Pletnev, DSc in Chemistry, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

O. A. Ovechkina, Deputy Director of Engineering, JSC “Izhevsk Oil Research Center”

N. S. Buldakova, Engineer, JSC “Izhevsk Oil Research Center”

N. V. Novikova, Engineer, JSC “Izhevsk Oil Research Center”

V. K. Miller, Engineer, JSC “Izhevsk Oil Research Center”

Effect of metal-carbon nano-composites on protective effect of corrosion inhibitors

The influence of metal-carbon nano-composites on protective effect of corrosion inhibitors was investigated for steel corrosion in various environments. It was shown that addition of small amounts of nano-composites increases the protective effect of inhibitors. Possible causes of the revealed effects were discussed.

Keywords: metal-carbon nano-composites, corrosion inhibitors, protective effect

Получено: 28.04.14

УДК 691.553.2

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;

К. А. Кисляков, аспирант

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛОТОГО БОЯ КИРПИЧНОЙ КЛАДКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С НАНОМОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследование по использованию молотого кирпичного боя для получения новых строительных материалов на основе цементных вяжущих с добавками высокодисперсного микрокремнезема с частицами наноразмерного уровня.

Ключевые слова: техногенные отходы, кирпичный бой, цементное вяжущее, высокодисперсный микрокремнезем с частицами наноразмерного уровня

В настоящее время возрастает потребность в цементных бетонах с наименьшей себестоимостью. Многочисленные исследования в этом направлении связаны с разработкой составов бетонов с использованием техногенных отходов [1] и использованием

различных добавок, снижающих потребление цементного вяжущего без ухудшения физико-механических характеристик материала.

В целом ряде работ [2–5] учеными отмечается эффективность использования добавки в виде кера-