

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Желавський Сергій Григорович

УДК 621.35

**МОНІТОРИНГ ТА УПРАВЛІННЯ НАВОДНЮВАННЯМ МЕТАЛІВ  
У ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ**

Спеціальність 05.17.03 - технічна електрохімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків 2002

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор Сахненко Микола Дмитрович, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", професор кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Ларін Василь Іванович, Науково-дослідний інститут хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н.Каразіна, директор кандидат технічних наук, доцент Мотронюк Тетяна Іванівна, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", доцент кафедри технології електрохімічних виробництв

Провідна установа: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, відділ корозійно-водневого руйнування та захисту матеріалів, м. Львів

Захист відбудеться 30.01.2003 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розісланий 27.12.2002 р.

В.О. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради

Мельник А.П.

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** До сучасних систем електрохімічних технологій висуваються вимоги по забезпеченню високої ефективності та надійності, які значною мірою досягаються застосуванням відповідних електродних та конструкційних матеріалів, що передбачає розв'язання широкого кола наукових та інженерних задач. Останнім часом увага акцентується на створенні експертних систем, які повинні забезпечувати раціональне планування й оптимізацію всіх технологічних процесів - від розробки нових електродних та конструкційних матеріалів з високим рівнем функціональних властивостей і до діагностики їх стану та ступеня деградації в умовах експлуатації. Характерна для систем електрохімічних технологій локалізація електрохімічних і хімічних реакцій на міжфазових межах значно ускладнює побудову адекватних математичних моделей і, як наслідок, керування кінетикою процесів. До таких складних електрохімічних систем відносять і систему метал-водень (СМВ), широко розповсюджену у гідрометалургії, хімічній, нафто- та газопереробних галузях промислового комплексу України і активно досліджувану в зв'язку з інтенсивним пошуком альтернативних джерел енергії та інтенсивним розвитком технологій на базі екологічно чистого водню.

Відомо, що утворення, розвиток та деградація СМВ ускладнені перебігом локальних процесів, що і зумовлює відсутність єдиних моделей функціонування системи в цілому, без яких неможливий цілеспрямований вплив на потік водню в металах. Означені обставини вимагають нових підходів до аналізу сорбційних, дифузійних, фарадеївських, хімічних та інших процесів у СМВ, що в ряд актуальних ставить задачу адекватного опису і моделювання таких систем.

Одним із найбільш розповсюджених способів керування динамікою СМВ є вплив на зовнішнє технологічне середовище, зокрема, за рахунок сполук, які змінюють сорбційні характеристики електрода стосовно водню. Пошук таких сполук, що відповідають сучасним екологічним вимогам, відноситься до числа пріоритетних задач, розв'язання яких знаходить негайну практичну реалізацію. Таким чином, комплекс питань, пов'язаних з науковими основами формування, діагностики і прогнозування СМВ, є безсумнівно актуальними проблемами сучасної технологічної політики виробничого комплексу України.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" та містить результати досліджень, виконаних у відповідності з проектом 3.4/436 (наказ N72 від 17.03.1997р.) Міністерства освіти "Дослідження кінетики електродних реакцій під час синтезу електрокаталітичних матеріалів" за договором НФ4/1685-97 від 24 жовтня 1997 р., а також проекту Міністерства освіти і науки "Розробка теоретичних підстав формування матеріалів з каталітичними та захисними властивостями на композитних носіях для електрохімічних систем підвищеної надійності" (наказ N507 від

30.10.2000р.).

**Мета і задачі дослідження.** Мета дослідження – розробка технологічних засобів керування процесом впровадження водню в електродні матеріали, створення електрохімічного сенсора їх моніторингу та прогнозування оцінок стану таких систем. Для досягнення означеної мети необхідно розв'язати наступні задачі:

провести цілеспрямований вибір органічних сполук, здатних впливати на процес електрохімічної сорбції водню металами, і аналіз відповідності екологічним вимогам;  
оцінити вплив запропонованих органічних речовин на агресивність технологічних середовищ;

встановити механізм наводнювання електрода в присутності стимуляторів та оцінити доцільність їх застосування для керування потоком поглиненого водню;

побудувати топологічну модель СМВ з урахуванням структурної неоднорідності електрода та локального характеру електрохімічних процесів для визначення параметрів і способів управління кінетикою реакцій;

прогнозування властивостей складних електрохімічних систем з застосуванням штучних нейронних мереж і провести перевірку прогнозних оцінок;

розробити електрохімічний сенсор дифузійно-рухливого водню в металі для безперервного моніторингу стану СМВ в умовах експлуатації технологічних об'єктів.

*Об'єктом дослідження є електрохімічні системи з парціальною електродною реакцією відновлення водню.*

*Предмет дослідження – електродні та дифузійні процеси при електрохімічному відновленні водню на електродних та конструкційних матеріалах і сенсор для визначення кількості поглинутого водню.*

*Методи дослідження.* Для визначення кількості поглинутого металом водню застосовано електрохімічний дифузійний метод воднепроникності. Встановлення протолітичних властивостей органічних сполук проведено потенціометричним титруванням. Адсорбційні властивості органічних молекул визначено на підставі аналізу квантово-хімічних розрахунків їх електронної і просторової будови та реєстрації потенціалів адсорбції при зміннострумових вимірах. Електрохімічну поведінку електродів у технологічних середовищах досліджено імпедансними та поляризаційними методами. Комп'ютерне моделювання властивостей СМВ реалізовано з застосуванням штучних нейронних мереж.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розроблені теоретичні уявлення базуються на кількісному урахуванні елементарних процесів у СМВ у контакті з розчинами електролітів, що дозволило формалізувати стани СМВ та стадії самодовільних електрохімічних реакцій у відкритих системах як сукупності дискретних фрагментів, покладених в основу опису систем та встановлення критеріїв їхнього розвитку і деградації. З єдиних позицій описано сукупність хімічних та електрохімічних реакцій у СМВ, встановлено параметри системи, вплив на які дозволяє керувати її функціональністю.

Обґрунтовано вибір азот- та фосфорвмісних гетерокарбонових кислот для керування потоком водню в металах, встановлено ряд протолітичних констант та проведено квантово-хімічні розрахунки електронних і просторових структур органічних молекул, які характеризують їх властивості.

За результатами електрохімічних вимірювань в умовах впливу різних за природою (катодна поляризація та вільна корозія, варіювання компонентного складу та температури технологічного середовища) та інтенсивністю чинників сформовано масив даних стану СМВ для побудови штучних нейронних моделей. На їх основі створено прогнозні моделі перебігу самодовільних реакцій на сплавах заліза у відкритих системах та кількісної оцінки властивостей СМВ, що одночасно враховують вплив зовнішніх та внутрішніх чинників.

Запропоновано нову конструкцію електрохімічного датчика дифузійно-рухливого водню в металах, що забезпечує високу точність і достовірність виміру його потоку.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені наукові положення і методологія аналізу складних електрохімічних систем визначають шляхи раціонального управління потоком водню в металах у системах електрохімічних технологій. Застосування штучних нейронних мереж до прогнозування динаміки розвитку й деградації СМВ дозволяє оптимізувати розробку та впровадження нових електродних та конструкційних матеріалів за рахунок зниження матеріало-, енерго- та працевитрат на етапі їх випробування та діагностики в умовах експлуатації у електрохімічних виробництвах.

Запропоновано ряд азот- та фосфорвмісних сполук, що відповідають сучасним екологічним вимогам, для управління потоком поглинутого металом водню.

Розроблено нову конструкцію електрохімічного датчика дифузійно-рухливого водню в металах, який не вимагає застосування коштовних металів, що знизило його собівартість.

Промислові випробування 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоксихільної кислоти, як інгібітора наводнювання сталевих катодів, та математичних моделей на основі штучних нейронних мереж для тестування електродних матеріалів на схильність до водневої деградації при електрохімічному рафінуванні металів у ДонНДПІКМ (м. Донецьк, 2002 р.) довело їх ефективність. Матеріали дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі за фахом 7.091603 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут”.

**Особистий внесок здобувача** полягає в обґрунтуванні планів і програм експериментів, безпосередній участі у їх виконанні та обробці результатів. Інтерпретація даних, розробка методології та програм математичного моделювання і теоретичних розрахунків, встановлення кореляцій та взаємозв'язків виконані здобувачем самостійно. Всі узагальнюючі положення та результати, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Із робіт, що опубліковані в співавторстві, використані тільки ті результати, в одержанні яких внесок здобувача є визначальним (постановка завдань, участь у експериментах, обговорення результатів, формулювання висновків).

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати робіт доповідались на 14 наукових форумах, зокрема: IV (1996), V (1997), VI (1998), VIII (2000) та IX (2001) Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (Харків); IV Польському науково-технічному симпозіумі “Нові досягнення в дослідженнях та корозійній інженерії” (Порай, Польща, 1997); IV (1998), V (2000) та VI (2002) Міжнародних конференціях-виставках “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів); IX Польській школі хімії (Жешув, Польща, 1998); Міжнародній конференції з руйнування конструкційних матеріалів під впливом зовнішнього середовища “ЕДЕМ'99” (Гданськ, Польща, 1999); 2-му Українському електрохімічному з'їзді (Дніпропетровськ, 1999); 51-му з'їзді Міжнародного електрохімічного товариства (Варшава, Польща, 2000); Першій обласній конференції молодих учених “Тобі Харківщино – пошук молодих” (Харків, 2002).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано у 14 статтях, 7 матеріалах і тезах означених конференцій.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, 2 додатків. Повний обсяг дисертації складає 198 сторінок; 7 ілюстрацій по тексту, 61 ілюстрація на 48 сторінках; 14 таблиць по тексту, 3 таблиці на 2 сторінках; 2 додатка на 5 сторінках; 188 найменувань використаних літературних джерел на 17 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено критичний аналіз літературних даних, які стосуються сучасного стану і розвитку питань, пов'язаних з темою дисертації. Проаналізовано сфери застосування СМВ і супутні проблеми, що потребують подальшого вирішення. Проведено порівняльний аналіз впливу органічних сполук для керування сорбцією водню металами у електрохімічних процесах з урахуванням екологічних вимог. Розглянуто методи і основні критерії контролю поведінки СМВ, обгрунтовано застосування електрохімічного методу контролю впровадження водню у метали. На підставі аналізу наведених матеріалів сформульовано задачі досліджень та напрямки їх вирішення.

У другому розділі наведено методику експериментальних досліджень з застосуванням потенціометрії, зміннострумової імпедансної спектроскопії. Детально розглянута реалізація електрохімічного дифузійного метода воднепроникності (ЕДМВ), прилади і пристрої, що були застосовані. Наведено алгоритм статистичної обробки результатів прямих і непрямих вимірів та перелік програм, розроблених автором для їх аналізу та математичного моделювання.

У третьому розділі проведено аналіз ряду хімічних властивостей азот- і фосфорвмісних гетерокарбонових кислот (ГКК), визначених як доцільні для управління кількістю поглинутого металом водню.

Шляхом попереднього тестування було виявлено найбільш перспективні азот- і фосфорвмісні ГКК для керування потоком водню в металах: нітрлотриоцтову (НТОК), N-(фосфонометил)імінодиоцтову (ФІОК) та 2-фосфоно-бутан-1,2,4-трикарбоксіильну (ФБТК) кислоти. Встановлено протолітичні властивості означених багатоосновних ГКК (табл.1 та 2), при цьому вперше визначено ступінчасті константи іонізації для ФБТК і константи нестійкості комплексів  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  і  $Cu^{2+}$  (як електродних, конструкційних матеріалів або легуючих домішок до них) з ФІОК та ФБТК, з використанням яких розраховано розподіл рівноважних форм ГКК у залежності від рН середовища.

На підставі встановлених констант іонізації та нестійкості комплексів зроблено висновок, що означені сполуки здатні змінювати агресивність технологічних середовищ, що обумовило необхідність подальшого дослідження впливу ГКК на корозійну стійкість електродних та конструкційних матеріалів, зокрема, вуглецевої сталі 20, у технологічних середовищах.

Таблиця 1. – Ступінчасті константи іонізації ГКК у водних розчинах з іонною силою  $m = 0,1$

$pK_i$	НТОК	ФІОК	ФБТК
1	1,88	1,8	1,17
2	2,57	2,47	3,08
3	9,85	5,71	4,16
4	–	10,85	5,10
5	–	–	6,49

Таблиця 2. – Константи нестійкості комплексів ( $pK_H$ ) при  $m = 0,1$

Склад комплексу	Ліганд		
	НТОК	ФІОК	ФБТК
$[FeL]^{X-}$	8,54	13,05	4,3

$[\text{NiL}]^{\text{X}-}$	10,99	13,70	3,77
$[\text{NiL}_2]^{\text{Y}-}$	4,64	3,24	3,08
$[\text{CuL}]^{\text{X}-}$	11,88	15,51	5,4
$[\text{CuL}_2]^{\text{Y}-}$	4,17	3,41	3,76

При аналізі залежності ефекту інгібування корозії від об'ємної концентрації поверхнево-активної речовини (ПАР) з використанням ізотерм адсорбції нам не завжди вдавалось визначити механізм дії інгібіторів тому, що або інгібітори були здатні виявляти одночасно блокувальний та енергетичний ефекти, або експериментальні дані отримано у вузькій області ступеня заповнення поверхні електрода інгібітором, недостатній для розмежування кінетичних рівнянь. Тому для обґрунтованого з фізико-хімічної точки зору пояснення експериментальних даних щодо взаємозв'язку будови і властивостей органічних інгібіторів було залучено аналіз їх електронної будови та хімію поверхневих явищ.

Таблиця 3. – Значення зарядів на вірогідних адсорбційних центрах ГКК

Атоми ад-центрів	НТОК			ФІОК			ФБТК		
азот	-0,273	-0,225	–						
фосфор	–	2,701	2,717						
кисень гідроксильної (оксі-) групи 1				-0,294	-0,302	-0,311			
2		-0,298	-0,321	-0,323					
3		-0,303	–	-0,345					
кисень фосфатної групи 4							-0,791	-0,793	
5		–	-0,835	-0,845					

При адсорбції на залізі та інших перехідних металах з незавершеними d-підрівнями органічні сполуки виступають звичайно як донори, а атоми металів - акцептори електронів. Варто очікувати, що в цьому випадку адсорбційний зв'язок метал-інгібітор буде тим міцніше, та, зокрема, ступінь захисту від наводнювання або корозії тим вищий, чим більша електронна густина на адсорбційно-активній ділянці органічної молекули. З цих позицій для встановлення імовірних шляхів взаємодії ГКК з поверхнею сталі було проведено розрахунки електронної і просторової структури органічних молекул напівемпіричним методом АМ1.

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків (табл.3) дозволяє припустити можливі механізми адсорбції досліджуваних азот- і фосфорвмісних ГКК на поверхні сталі і, як наслідок, їх вплив на процес сорбції водню в умовах самодовільного перебігу реакцій при стаціонарних потенціалах електрода:

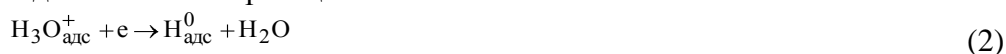
- НТОК, до складу якої входить негативно заряджений атомом азоту здатна за рахунок неподіленої електронної пари на азоті утворювати більш міцний, у порівнянні з електростатичними силами, хемосорбційний зв'язок з залізом;
- ФІОК, як і молекула НТОК, здатна утворювати хімічний зв'язок за рахунок атома азоту. Додатковими або пріоритетними ад-центрами у ФІОК можуть бути узагальнена електронна пара між фосфором і дегідратованим киснем або фосфор, значний позитивний заряд якого може сприяти адсорбції ПАР на катодних ділянках поверхні;
- ФБТК, що не має у складі азоту, на нашу думку здатна до адсорбції винятково за рахунок фосфатної групи - електростатичне тяжіння за участю більш позитивно, в порівнянні з

ФІОК, зарядженого атома фосфору та/або узагальненої електронної пари у фосфору та кисню.

При катодній поляризації електрода у водних розчинах за рахунок дисоціативної адсорбції з утворенням  $H_3O_{адс}^+$  безпосередньо на поверхні катода протікає реакція



із подальшим відновленням по реакції



та наступним встановленням рівноваги



Виникаючи при цьому R-карбокисильні іони десорбуються з негативно зарядженої сталеві поверхні та в об'ємі електроліту “регенеруються”, приєднуючи протон. Для НТОК та ФІОК реакція (1) веде до постійного збільшення  $H_3O_{адс}^+$  і, як наслідок, зростання кількості сорбованого водню. В той же час для ФБТК, що має позитивно заряджений центр - атом фосфору, електростатичне тяжіння до негативно зарядженої поверхні гальмує десорбцію аніону з поверхні катода в об'єм електроліту та наступну участь у циклі розряду, що і приводить до зменшення електрохімічного наводнювання при електролізі в присутності ФБТК.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню наводнювання вуглецевої сталі в умовах перебігу самодовільних реакцій у відкритих системах, які моделювали на прикладі вільної корозії, та при катодній поляризації у водних та емульсійних середовищах. Наводнювання електродних та конструкційних матеріалів в обох випадках кількісно оцінювали з

застосуванням дифузійних (гратковий  $D_H^{ГР}$  та ефективний  $D_H$  коефіцієнти дифузії водню в металі) і сорбційних (приповерхнева концентрація поглинутого водню  $C_H$ ) характеристик.

Як показав попередній аналіз літературних джерел - вплив азотвмісної НТОК на перебіг самодовільних реакцій у відкритих системах залишився не визначеним, а було встановлено лише факт стимулювання нею наводнювання електродів при їх катодній та анодній поляризації. Тому було досліджено поведінку вуглецевої сталі 20 у водних та емульсійних середовищах в присутності запропонованих ГКК. Так, в умовах перебігу самодовільних реакцій у фонових водних розчинах хлориду натрію концентрацією 0,35 моль/дм<sup>3</sup> з рН = 3 та в емульсійних середовищах, які містять 10% бензинової (Аи-93) фракції, встановлено збільшення кількості поглинутого водню з ростом температури та при наявності бензинової фракції, що зумовлено присутністю у ній стимуляторів наводнювання (реакційно-активних сірчистих сполук - сірководню і меркаптанів). Виявлено високу ефективність інгібування наводнювання сталі 20 малими концентраціями запропонованих ГКК (табл.4), і зокрема НТОК, що раніше не було відомо. Ступінь захисту від наводнювання  $Z_H$  у присутності навіть слідових концентрацій ГКК, як показано у табл.4, може досягати більше 80%. Це дозволяє рекомендувати означені ГКК для застосування у нафто-газовій, хімічній та інших галузях промисловості для попередження наводнювання вуглецевих сталей при самодовільному перебігу електродних реакцій у водних та емульсійних середовищах.

Таблиця 4. – Оцінка ефективності дії ГКК на сорбцію водню сталлю в емульсійних середовищах при температурі 333 К

№ п/п	ГКК	Концентрація ГКК, ppm	$D_H \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$	$C_H \cdot 10^2, \text{ ppm}$	$Z_H, \%$
1	Без інгібітору (фон)	0	1,18±0,75	2,244±1,115	-

2	НТОК $10^{-1}$	$1,61 \pm 1,14$	$0,742 \pm 0,348$	67
3	ФЮОК $10^{-1}$	$2,19 \pm 1,29$	$0,402 \pm 0,191$	82
4	ФБТК $10^{-3}$	$2,29 \pm 0,63$	$0,370 \pm 0,107$	84
5	ФБТК $10^{-4}$	$0,62 \pm 0,05$	$0,467 \pm 0,143$	79

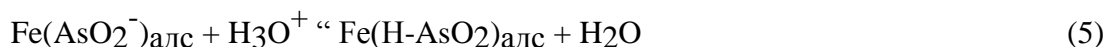
1 –  $K_2SO_4$

2 –  $K_2SO_4 + 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>  $As_2O_3$

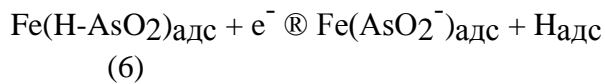
Рисунок 1. – Залежність приповерхневої концентрації поглинутого водню ( $C_H$ ) від катодного струму ( $j_K$ ) для сталі 20 у фоновому розчині  $K_2SO_4$  та в присутності  $As_2O_3$

Подальші дослідження було присвячено наводнюванню електродів при катодній поляризації у водних розчинах електролітів. Особливий інтерес являло електролітичне наводнювання в присутності оксиду миш'яку (III), тому що механізм його стимулювання до кінця не з'ясовано.

Схильність сталі 20 до наводнювання при катодній поляризації від 100 до 2000 А/м<sup>2</sup> (рис.1), оцінена в розчині сульфату калію з концентрацією 0,2 моль/дм<sup>3</sup> та рН = 3, свідчить, що з додаванням в розчин електроліту  $As_2O_3$  спостерігаються ті ж самі закономірності, що і у фоновому розчині, але рушійні сили процесу суттєво різняться. На наш погляд природу розходжень можна пояснити тим, що, як впливає з аналізу діаграми Пурбе для системи миш'як-вода, при потенціалах негативніших за -0,2 В на Fe-електродах у присутності  $As_2O_3$  відбувається осадження елементарного миш'яку. Останній є відомою каталітичною отрутою і гальмує рекомбінацію водню та збільшує перенапругу його виділення. Урахування імовірності реалізації декількох процесів за участю миш'яку дозволило нам припустити механізм каталітичного стимулювання електрохімічного наводнювання іонами  $AsO_2^-$ , що регенеруються на поверхні, і виконують таким чином роль каталізатора







З фізичної точки зору мінімум на рис.1 свідчить, що з ростом катодної поляризації зростає кількість виділеного на поверхні електрода водню та потік поглинутого водню. Останнє веде до перерозподілу між кількістю водню, що дифундує скрізь товщу катода, та воднем, що накопичується у необоротних пастках (дефектах ґратки). Так у діапазоні густини катодного струму 100-1000 А/м<sup>2</sup> (рис.1) іде активний розвиток означених пасток, які зв'язують більшу частину поглинутого водню, тому на вихідній стороні електрода експериментально реєструється зменшення потоку дифузійно-рухливого водню. Подальше зростання катодного струму веде до поступового насичення пасток воднем і зростання потоку дифузійно-рухливого водню.

При введенні в електроліт 0,02-20 ppm ГКК встановлено, що азотвмісні НТОК та ФІОК стимулюють сорбцію водню, тоді як ФБТК - інгібує навіть у миш'яквмісних середовищах. При цьому в присутності композиції As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ФІОК виявлено ефект синергетичного зростання наводнювання, що дозволило рекомендувати означену композицію для застосування у водневій мембранній технології з метою інтенсифікації процесу отримання водню високої чистоти за рахунок його проходження скрізь мембранні електроди.

За експериментальними даними розраховано ґратковий коефіцієнт дифузії водню в сталі 20, який дорівнює 4,60·10<sup>-8</sup> м<sup>2</sup>/с, співвідносний з результатами незалежних методів дослідження, відомих з літературних джерел, що довело коректність проведених досліджень електрохімічного наводнювання.

**У п'ятому розділі** наведено результати досліджень електрохімічної поведінки сталевого електрода у розчинах електролітів з органічними сполуками.

Властивості електрохімічних, як і багатьох інших, систем звичайно досліджують за відгуком на слабкі зовнішні збурення. Оскільки імпедансна спектроскопія дозволяє зробити це з високою ефективністю, забезпечує високу точність та надає інформацію про кінетику електрохімічних процесів і властивості поверхні, саме аналізом імпедансних спектрів електрода зі сталі 20 в розчині сульфату калію з концентрацією 0,2 моль/дм<sup>3</sup> і рН = 3 визначено, що відновлення водню протікає за механізмом Горіучі, а уповільненою стадією є електрохімічна десорбція. Характер частотних залежностей комплексної ємності свідчить про дифузійно-кінетичний контроль відновлення деполаризаторів у аерованих розчинах і дифузійний - у деаерованих, а електрод знаходиться в активно-пасивному стані. В обох випадках відміна у формі годографів спостерігається лише на низьких (30-100 Гц) частотах, що можна пояснити утворенням псевдоємності. Оскільки в присутності сполук миш'яку (III) відбувається гальмування стадії рекомбінації, то накопичення атомарного водню і приводить до зміни цієї псевдоємності.

*Поляризаційний метод*

*Імпедансний метод*

1 – НТОК; 2 – ФІОК; 3 – ФБТК Рисунок 2. – Залежність швидкості корозії (j<sub>КОР</sub>) сталі 20 від концентрації (с) ГКК. Пунктирна лінія – швидкість корозії в фоновому розчині

Аналіз впливу запропонованих азот- та фосфорвмісних ГКК на агресивність середовищ за даними імпедансної спектроскопії та поляризаційних вимірів (рис.2) свідчить, що в діапазоні робочих концентрацій агресивність істотно не змінюється, але при цьому спостерігається різке зниження ступеня наводнювання.

Одна з причин цього полягає в адсорбційній взаємодії ГКК з поверхнею електрода. Так, області стійкої адсорбції досліджуваних органічних сполук у слабкокислих водних розчинах, оцінені по кривим диференціальної ємності з імпедансних вимірів (рис.3),

знаходяться в діапазоні потенціалів  $-0,35 \dots -0,85$  В (за н.в.е.), що відповідає умовам технологічних процесів електрохімічних виробництв та катодного захисту об'єктів. А повна десорбція не відбувається навіть до потенціалу  $-1,5$  В.

1 – Фон; 2 – НТОК; 3 – ФІОК; 4 – ФБТК Рисунок 3. – Криві диференціальної ємності сталі 20 при 10 кГц у деаерованому розчині  $K_2SO_4$  та з доданням 0,1 ppm ГКК

**У шостому розділі** проведено формалізацію стану та моделювання динаміки гетерорезистивної системи метал-водень з застосуванням штучних нейронних мереж.

Для опису динаміки систем з переносом речовин і перетворенням хімічної й електричної форм енергії необхідна ідентифікація їх елементів та взаємозв'язків, що особливо важливо для електрохімічних систем, природа підкладки і варійований склад адсорбційних шарів яких обумовлюють нееквіпотенціальність поверхні у фарадеївських реакціях. Процеси, які перебігають у означених системах, в основному є стохастичними, що змушує для їх опису віддавати перевагу імовірнісним методам і оперувати дискретними станами системи та інтенсивностями переходів.

Рисунок 4. – Граф станів системи метал-водень

З метою опрацювання методики аналізу топологічних моделей та їх застосування до побудови прогнозних моделей було розглянуто самодовільні реакції при локальному розчиненні нержавіючих сталей, як найбільш вивчених на поточний час. Оскільки найбільш істотними чинниками локального руйнування легованих сталей (за пітинговим механізмом) є присутність у складі електролітичних розчинів іонів-активаторів ( $Cl^-$ -іонів) та підвищена температура, досить ефективною буде процедура апроксимації імунного стану металу в координатах "критична температура пітингоутворення - концентрація хлорид-іонів" деякою кривою та екстраполяції її на умови експлуатації. Аналіз топологічної моделі дозволив виявити шляхи управління кінетикою окремих стадій і процесу в цілому, що дало підстави для побудови топологічної моделі СМВ. Запропонований граф (рис.4) відбиває різні стани водню ( $S_i$ ) та інтенсивності переходів ( $I_{ij}$ ) між ними. У стані  $S_1$  водень знаходиться в складі протонвмісних частинок і при вільній корозії або катодній поляризації адсорбується на поверхні металу у вигляді ад-атомів ( $S_2$ ). Фізичний зміст  $I_{12}$  - константа швидкості сумарної реакції відновлення водню ( $k_{S,1}$ ). Ад-атоми водню можуть як абсорбуватися металом ( $S_6$ ), так і утворювати з ним хемосорбційні комплекси ( $S_5$ ) та адсорбований молекулярний водень ( $S_3$ ), який, в свою чергу, може у вигляді газу видалитися з зони реакції в об'єм розчину ( $S_4$ ).

Абсорбований водень дифундує в об'єм металу і при наявності кристалічних дефектів (колекторів) адсорбується на їх внутрішній поверхні ( $S_7$ ) з подальшим утворенням

адсорбованого молекулярного водню ( $S_8$ ) та формуванням газової фази ( $S_9$ ). Частина водню утворює з металом твердий розчин ( $S_{10}$ ), а у випадку зразків із кінцевою товщиною ( $d$ ) спостерігається наскрізне проникнення з утворенням на вихідній стороні ад-атомів водню ( $S_{11}$ ), які можуть бути експериментально зареєстровані. Для напівскінченної дифузії ( $d \gg l$ ) наскрізне проникнення відсутнє, що веде до накопичення водню ( $S_{12}$ ).

Аналіз отриманого графа станів дозволив виділити три підмножини:  $W_1 \cup \{S_1 \text{ } S_5\}$ ,  $W_2 \cup \{S_6, S_{11}, S_{12}\}$  та  $W_3 \cup \{S_7 \text{ } S_{10}\}$ , де підмножина  $W_1$  описує поверхневі переходи і характеризується відповідними параметрами ( $k_{S1}$ ,  $k_{адс}$ ,  $k_{хем}$ ,  $q$  та інш.), а підмножини  $W_2$  та  $W_3$  описують переходи водню усередині металу. Причому, відміна між ними полягає в тому, що для розв'язання дифузійних задач у підмножині  $W_2$  використовуються класичні закони Фіка, а з урахуванням підмножини  $W_3$ , що описує “зв'язаний” водень ( $S_7 \text{ } S_{10}$ ), ці закони стають неадекватними. Тобто,  $W_2$  можна характеризувати таким показником як ґратковий коефіцієнт дифузії, але процеси дифузії в реальних металах необхідно описувати з урахуванням  $W_3$ , для чого введено ефективний коефіцієнт дифузії, який приблизно враховує усереднений вплив пасток і шляхів переважної дифузії на процеси дифузійного переміщення та було застосовано під час експериментальних досліджень.

Граф стану СМВ (рис.4) дає наочне уявлення про основні етапи наводнювання, критерії його оцінки і, як наслідок, шляхи керування кінетикою окремих стадій та всього процесу в цілому. При цьому з аналізу графа випливає неможливість побудови адекватних математичних моделей, придатних для практичного застосування, що відбивали би динаміку властивостей системи з урахуванням усіх чинників, здатних змінювати сорбційні характеристики.

Наявність взаємозв'язку між змінними-входами і прогнозованими змінними (виходами), який має складну природу і його важко висловити в звичайних термінах кореляції, є підставою для використання до розв'язання задачі прогнозування і керування системою штучних нейронних мереж. При цьому головною особливістю їх є схильність запам'ятовувати досвідчені знання, сформованого у вигляді навчальної множини.

З метою опрацювання методик моделювання систем з перебігом фарадеївських реакцій нами було проведено моделювання електрохімічних реакцій самодовільного розчинення легованих сталей у агресивних середовищах. Вибір такої системи обумовлено її значною практичною значущістю та наявністю великої кількості табульованих величин швидкості електрохімічної реакції в залежності від складу середовища та конструкційного матеріалу. Для прогнозування швидкості корозії була побудована мережа на основі п'ятишарового перцептронну, яка була навчена за результатами випробувань біля 50 марок нержавіючих сталей вітчизняного виробництва. Тестування нейронної мережі показало тотожність прогнозних оцінок експериментальному масиву даних. Побудована і навчена мережа для прогнозування корозійної стійкості легованих сталей за своїми функціональними можливостями значно перевершує застосування так званого “індекса легування”, який встановлює взаємозв'язок між вмістом легуючих елементів (не більш 5 елементів) і швидкістю руйнування. На відміну від “індексу легування”, наведена мережа дозволяє з високою точністю оцінювати електрохімічну поведінку легованих сталей з одночасним урахуванням впливу до 20 легуючих елементів і умов експлуатації.

Позитивні результати прогнозування довели доцільність застосування штучних нейронних мереж до складних електрохімічних систем, тому було побудовано мережі для прогнозування властивостей СМВ за ґратковим ( $D_H^{GP}$ ) та ефективним ( $D_H$ ) коефіцієнтами дифузії водню в металі та приповерхневій концентрації поглинутого водню ( $C_H$ ). До вхідних

параметрів, які враховували розроблені мережі, було віднесено: елементний склад сталі, температура попередньої обробки сталі та в умовах експлуатації, режими електролізу, кислотність та присутність у розчині ПАР, стимуляторів та фракцій, що утворюють емульсії. Після навчання мереж за результатами виконаних у даній роботі електрохімічних вимірів було проведено прогнозування зазначених змінних, результати якого виявили тотожність експериментально встановленим (рис.5). Це, на наш погляд, підтвердило працездатність побудованих мереж та дозволило оцінити можливі шляхи керування абсорбцією водню металами. При цьому для всіх розроблених мереж існує можливість їх розвитку, тобто модернізація за рахунок введення додаткових чинників з наступним навчанням для підвищення точності прогнозних оцінок.

Рисунок 5. – Ранжовані результати тестування штучної нейронної мережі для прогнозування приповерхневої концентрації поглинутого водню С<sub>Н</sub>

**Сьомий розділ** присвячено розробці та тестуванню нової конструкції електрохімічного датчика визначення кількості дифузійно-рухливого водню в металі.

Для безперервного моніторингу СМВ було запропоновано конструкцію безмембранного електрохімічного датчика визначення кількості дифузійно-рухливого водню в металі, що забезпечило підвищення точності і достовірності вимірів потоку водню в металах. Досягнуто зниження вартості електрохімічного датчика за рахунок виключення з його конструкції коштовних металів.

З використанням допоміжного електрода з промислового сплаву Zr-Nb (вміст Nb до 1,5%) на контрольованій металевій поверхні в контакті з електролітом підтримується потенціал, необхідний для іонізації водню, що дифундує скрізь стінку контрольованого об'єкта. При іонізації атомарного водню в ланцюзі “контрольована поверхня - допоміжний електрод” виникає струм, що є кількісною мірою потоку водню, який проходить крізь метал. Для виміру струму в електричній ланцюг введено електричний опір, що дозволяє використовувати як вихідний сигнал падіння напруги. Це істотно спрощує організацію системи моніторингу, дозволяючи реалізувати її на базі одного вольтметра і n-ої кількості датчиків. Ресурсні випробування показали, що запропонований електрохімічний датчик дозволив вимірювати потік наскрізного водню через сталь 20 з точністю до  $1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . Достовірність отриманих з використанням датчика результатів було підтверджено порівняльним аналізом з результатами незалежних методів досліджень (методом ЕДМВ та

волюмометрією).

Сферою застосування електрохімічного датчика може бути контроль стану устаткування в нафтогазовій та хімічній промисловості.

У додатках наведено акт використання результатів дисертаційної роботи в Донецькому державному науково-дослідному та проектному інституті кольорових металів “ДонНДПШМ” та висновок про видачу деклараційного патенту на винахід України “Пристрій для визначення кількості дифузійно-рухливого водню в металі”.

## ВИСНОВКИ

1. На підставі розвитку теоретичних уявлень про електрохімічне наводнювання металів запропоновано технологічні засоби керування процесом впровадження водню в електродні та конструкційні матеріали, створено прогнозні моделі для оцінки стану системи метал-водень, які дозволяють цілеспрямовано підходити до її управління, та розроблено електрохімічний сенсор дифузійно-рухливого водню в металах для моніторингу стану означеної системи.
2. Для управління потоком поглинутого електролітичного водню у вуглецевих та легованих сталях у водних та емульсійних середовищах запропоновано ряд азот- та фосфорвмісних гетерокарбонічних кислот, які задовольняють екологічним вимогам і можуть бути використані як високоефективні інгібітори або стимулятори електрохімічного наводнювання металів.
3. Вперше визначено ступінчасті константи іонізації 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоксільної кислоти та константи нестійкості комплексів  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  з N-(фосфометил)-імінодіоцтовою та 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоксільною кислотами, застосовані для оцінки імовірності комплексоутворення та його впливу на швидкість самодовільних фарадеївських реакцій в технологічних середовищах.
4. Поляризаційними вимірами та імпедансною спектроскопією встановлено, що азот- та фосфорвмісні гетерокарбонічні кислоти у діапазоні концентрацій до 20 ppm різко знижуючи ступінь електрохімічного наводнювання металу, істотно не впливають на агресивність середовищ та швидкість самодовільних реакцій при локальному руйнуванні металу.
5. Запропоновано механізм каталітичного стимулювання наводнювання сталевого електроду оксидом миш'яку (III) та виявлено ефект синергізму наводнювання в присутності N-(фосфометил)-імінодіоцтової кислоти, що дозволило рекомендувати зазначену композицію для застосування у водневій мембранній технології для електрохімічного синтезу водню високої чистоти.
6. Науково обґрунтовано топологічні моделі систем метал-водень та локального руйнування як гетерорезистивних електрохімічних систем, стани яких, фізико-хімічні процеси та динаміка розвитку описані в межах гіпотези про структуру дискретних фрагментів. Запропоновані моделі відбивають парціальні процеси, які перебігають в електрохімічних системах, що дозволило встановити шляхи керування їх кінетикою.
7. Запропоновано новий підхід до опису станів системи метал-водень як спосіб управління транспортом водню, реалізований з застосуванням штучних нейронних мереж. З використанням запропонованих топологічних моделей наводнювання металу в електрохімічних технологіях та локального руйнування у відкритих системах побудовано штучні нейронні мережі для прогнозування параметрів, що характеризують динаміку означених процесів. Перевірка прогнозних оцінок показала адекватність побудованих

моделей і доцільність їх використання до прогнозування динаміки електрохімічних систем.

8. Для контролю дифузійно-рухливого водню в металах запропоновано електрохімічний сенсор, що забезпечує підвищення точності і достовірності виміру потоку водню за рахунок усунення додаткових фаз, що зв'язують водень у молекулярному вигляді.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Желавский С.Г., Сахненко Н.Д., Штефан В.В. Топология наводороживания конструкционных материалов под влиянием фарадеевских реакций и пути управления его динамикой // Сб. научн. трудов ХГПУ “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”.- Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып.6.- Ч.3. – С. 72-74.  
Здобувачем на основі схеми розподілу водню, що утворюється при розряді його іонів, розроблено топологічну модель наводнювання сталі, яка відбиває різні стани водню в системі метал-електроліт та визначає напрямки керування кінетикою процесу.
2. Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Ведь М.В., Желавский С.Г. Изучение склонности нержавеющей сталей к питтинговой коррозии в системах горячего водоснабжения // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, №1. – С. 80-83.  
Здобувачем визначена пітингостійкість нержавіючих сталей вітчизняного та закордонного виробництва в середовищах різного ступеня мінералізації, побудована топологічна модель пітингового руйнування.
3. Желавский С.Г., Сахненко Н.Д., Штефан В.В. Электрохимическое наводороживание стали в присутствии стимуляторов // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та.- Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 18. – С. 32-35.  
Здобувачем наведено загальний підхід до вивчення наводнювання металів у електрохімічних процесах. Розглянуто особливості дії стимуляторів на процес впровадження водню у вуглецеву сталь.
4. Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Ведь М.В., Желавский С.Г. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, №4. – С. 378-383.  
Здобувачем проведено аналіз комплексу методів прискорених випробувань нержавіючих сталей на схильність до пітингової корозії, із використанням топологічного опису процесів розглянуті особливості вірогідної оцінки стійкості металів за даними електрохімічних вимірів.
5. Желавский С.Г., Сахненко Н.Д., Штефан В.В. Определение критического тока поляризации в процессах наводороживания сталей // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та.- Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып. 26. – С. 27-29.  
Здобувачем розглянуто дію оксиду миш'яку (III) на процес впровадження водню в сталь. Запропоновано додатковий критерій вірогідності визначення критичного струму при наводнюванні металів у електрохімічних процесах.
6. Желавский С.Г., Сахненко Н.Д., Штефан В.В. N-(фосфонометил) имидауксусная кислота как ингибитор наводороживания конструкционных материалов // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та.- Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып. 33. – С. 58-60.  
Здобувачем досліджено дію N-(фосфонометил)імінодіоцтової кислоти як інгібітора та стимулятора впровадження водню в сталь у водних та емульсійних середовищах при вільній корозії та у електрохімічних процесах.
7. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Желавский С.Г. Электрохимические процессы с высоким уровнем локализации // Вопросы химии и хим. технологии.- Днепропетровск: УДХТУ, 1999. – Спец. Вып. “Электрохимия”, №1. – С. 291-293.

Здобувачем запропоновано підхід до прогнозування функціональних властивостей електрохімічних систем з високим рівнем локалізації.

8. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г., Степанова І.І., Богоявленська О.В. Формалізація опису процесів електрохімічного формування оксидних систем // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та.- Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып. 90. – С. 3-5.

Здобувачем розвинуто уявлення про електрохімічні системи, стан яких, перебіг фізико-хімічних процесів та динаміку деградації описано як сукупність фрагментів, що різняться природою та морфологією фаз.

9. Желавский С.Г., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Фарадеевские реакции и хемосорбция в стимулировании водородопроницаемости сталей // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та.- Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 115. – С. 57-60.

Здобувачем запропоновано механізми прискорення абсорбції водню сталлями у присутності оксиду миш'яку (Ш). Встановлена залежність концентрації поглинутого водню від густини струму катодної поляризації і вплив на неї стимулятора.

10. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г., Богоявленська О.В., Степанова І.І., Ярошок Т.П. Оцінка імовірності деградації матеріалів під впливом фарадеївських реакцій // Фіз.- хім. механіка матеріалів.- Львів: ФМІ НАН України, 2000.- Спецвипуск №1. Т.2. – С. 617-622.

Здобувачем розвинуто теоретичні уявлення про систему метал-водень як гетерорезистивну електрохімічну систему варійованого складу, стан якої, властивості, перебіг фізико-хімічних процесів та динаміка деградації описано в межах гіпотези про структуру та еволюцію реакційно-активної поверхні як сукупності дискретних фрагментів, що різняться природою та морфологією фаз. Обґрунтовано ознаки їх ідентифікації, динаміку станів надано інваріантним до механізмів деградації графом, зв'язки у якому відбивають напрямки руйнування.

11. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г. Електрохімічні методи діагностики матеріалів та захисних покриттів // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків: “Укргазпром”, УкрНДІГАЗ. – 2000. – Вып. XXVIII. – С. 88-95.

Здобувачем проведено аналіз методів діагностики систем з участю водню.

Електрохімічними методами визначені параметри хімічних, електрохімічних та фазових процесів (коефіцієнти дифузії, сорбції, проникність та інш.). Показано, що еволюція систем може бути наведено графом станів.

12. Желавский С.Г., Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Штефан В.В., Шепеленко А.С. Квантово-химическая интерпретация влияния гетерокарбоновых кислот на скорость фарадеевских реакций // Вестник Национального технического ун-та “ХПИ”.- Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2001. – №3. – С.67-72.

Здобувачем за результатами експериментальних та квантово-хімічних досліджень показано, що азот- та фосфорвмісні гетерокарбонові кислоти у малих кількостях, які відповідають робочому діапазону концентрацій, суттєво не впливають на швидкість вільної корозії сталі 20 в слабкокислих середовищах, але виявляють високий ступінь захисту від наводнювання.

13. Штефан В.В., Желавский С.Г., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Комплексообразование некоторых d-элементов с гетерокарбоновыми кислотами // Вестник Национального технического ун-та “ХПИ”.- Харьков: НТУ “ХПИ”, 2001. – №23, Т.2. – С. 9-12.

Здобувачем визначено константи іонізації ряду гетерокарбонових кислот та константи нестійкості їх комплексів з іонами металів  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . З урахуванням визначених констант проаналізовано вплив органічних сполук на швидкість фарадеївських процесів.

14. Желавський С.Г., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Електрохімічні аспекти управління абсорбцією водню металами // Фіз.- хім. механіка матеріалів.- Львів: ФМІ НАН України, 2002.- Спецвипуск №3. Т.1. – С. 274-278.

Здобувачем встановлено доцільність застосування штучних нейронних мереж для прогнозування властивостей гетерорезистивних електрохімічних систем, зокрема системи метал-водень. Показано адекватність побудованих нейронних мереж експериментальним даним, що дозволяє цілеспрямовано керувати процесом абсорбції водню металами.

15. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Степанова И.И., Вестфрид Ю.В., Желавский С.Г., Орлова Ю.А. Опыт использования математических моделей для оптимизации функциональных свойств покрытий // Тр. междунар. науч.-техн. конф. “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”.- Харьков: ХГПУ, 1996. – С. 160.

Здобувачем на основі системного підходу досліджено кінетику електрохімічних процесів, що реалізуються в системі метал-покриття і проведено співставлення результатів експериментальних досліджень розрахунковим.

16. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Богоявленская Е.В., Никифоров К.В., Желавский С.Г. Мониторинг локальных электрохимических процессов // Тр. междунар. науч.-техн. конф. “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”.- Харьков: ХГПУ, 1997. – С. 130-132.

Здобувачем розвинуто уявлення стосовно проблем діагностики локального корозійного руйнування нержавіючих сталей, що дозволило сформулювати основні напрямки їх рішення – від формалізації стану до побудови прогнозних оцінок імунного стану в умовах експлуатації.

17. Lunarska E., Zelawski S. Inhibitory nawodorowania w srodowiskach instalacji rafineryjnych // Materialy IV Ogolnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego “Nowe osiagniecia w badaniach i inzynierii korozyjnej”.- Poraj (Poland), 1997. – S. 174-179.

Здобувачем проаналізовані основні технологічні параметри, що можуть сприяти наводнюванню конструкційних матеріалів, наведено ряд неорганічних та органічних сполук, які можуть виступати як промотори впровадження водню в метали. Надано приклади застосування інгібіторів наводнювання для декількох агресивних технологічних середовищ.

18. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Нікіфоров К.В., Желавський С.Г. Дослідження локальних корозійних процесів та прогнозування їх динаміки з застосуванням системного підходу // Матеріали IV міжнар. конф.-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”.- Львів: ФМІ НАН України, 1998. – С. 429-432.

Здобувачем проаналізовано топологічний опис локального корозійного руйнування нержавіючих сталей та запропоновано процедуру апроксимації імунного стану металу в координатах температура – концентрація іонів-активаторів.

19. Штефан В.В., Желавский С.Г. Наводороживание конструкционных материалов и ингибиторная защита // IX Ogolnopolska Szkola Chemii w Smereku “Bieszczadzka Jesien'98”.- Rzeszow (Poland), 1998. – P-26. – S. 90.

Здобувачем розглянуто наводнювання матеріалів у агресивних середовищах у присутності промоторів, підтверджене експериментальними дослідженнями з використанням електрохімічного дифузійного метода воднепроникності. Проаналізовані методи захисту металів від наводнювання.

20. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Zhelavsky S.G. The initial stages of stainless steel and zirconium alloys crevice corrosion // International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials – EDEM'99.- Gdansk-Jurata (Poland), 1999. – Vol.2. – P. 69-72.

Здобувачем обґрунтовано уявлення про локальне руйнування сталей з позиції еволюції системи, а з застосуванням мікроелектродів та електрохімічних методів досліджено



стадії на початковому етапі локального руйнування.

21. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Zhelavskiy S.G., Stepanova I.I. Analysis of local electrochemical processes during material degradation under environmental and operating conditions // 51<sup>st</sup> Annual International Society of Electrochemistry Meeting on CD-ROM.- Warsaw (Poland), 2000. – Symposium 3. – 192.

Здобувачем обговорювались методологія аналізу локальних електрохімічних процесів при впровадженні водню в метали та локальному руйнуванні металів стосовно до умов експлуатації технологічних систем.

## АНОТАЦІЇ

### **Желавський С.Г. Моніторинг та управління наводнюванням металів у електрохімічних процесах. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2002 р.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ та прикладних аспектів управління наводнюванням електродних та конструкційних матеріалів у електрохімічних процесах на підставі гіпотези про структуру системи метал-водень як сукупність дискретних фрагментів. Для управління кількістю поглинутого металом електролітичного водню запропоновано введення у технологічні середовища ряду азот- та фосфорвмісних гетерокарбонових кислот, визначено їх електронну будову та хімічні властивості. Побудовано топологічну модель системи метал-водень, яка враховує сукупність елементарних стадій, що дозволило застосувати для моделювання поведінки та прогнозування кінетичних параметрів цієї електрохімічної системи штучні нейронні мережі. Основні результати досліджень знайшли застосування для інгібування сорбції водню вуглецевими сталями при електрохімічному водневому руйнуванні у розчинах електролітів та емульсій при електролізі та у відкритих системах, а також для безперервного неруйнівного контролю стану технологічних об'єктів за допомогою нової конструкції електрохімічного сенсора дифузійно-рухливого водню в металах.

*Ключові слова:* електрохімічні системи, електродні матеріали, електролітичне наводнювання металів, електроліз, електрохімічний сенсор, моніторинг.

### **Желавский С.Г. Мониторинг и управление наводороживанием металлов в электрохимических процессах. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2002 г.

В диссертации с позиции локальных электрохимических и химических реакций детально проанализирована система металл-водород (СМВ). Литературный обзор работ, посвященных электрохимическому наводороживанию электродных и конструкционных материалов, показал, что наиболее легко реализуемым способом управления потоком водорода в металлах является введение в растворы электролитов органических соединений, адсорбирующихся на поверхности и, как следствие, изменяющих сорбционные характеристики металла. В связи с этим обоснован выбор и проведены комплексные исследования электронной структуры молекул и химических констант ряда органических соединений, позволяющих управлять процессом сорбции водорода металлами и удовлетворяющих современным экологическим требованиям.

Решение научной проблемы разработки теоретических и прикладных систем управления потоком водорода в металлах в электрохимических процессах выполнено при комплексном исследовании процессов, протекающих в СМВ. Для этого были использованы лабораторные эксперименты (электрохимические методы диагностики) и математическое моделирование на основе искусственных нейронных сетей.

Установлен высокий ингибирующий электрохимическое наводороживание эффект азот- и фосфорсодержащих гетерокарбонных кислот (ГКК) в открытых эмульсионных системах в области малых концентраций ГКК. Оценен вклад оксида мышьяка (III) в водородную деградацию стали 20 при ее катодной поляризации. Предложен каталитический механизм стимулирования электрохимического наводороживания в присутствии в электролите  $As_2O_3$ . Выявлено появление в присутствии 2-фосфоно-бутан-1,2,4-трикарбоксовой кислоты защитного эффекта от водородного разрушения стали при электролизе в присутствии стимулятора наводороживания. Указана перспективность использования в ряде технологических процессов водородной энергетики и водородной мембранной технологии исследованных органических добавок и их композиций со стимуляторами.

С использованием независимых методов исследования (импедансная спектроскопия и поляризационные измерения) установлено, что предложенные азот- и фосфорсодержащие ГКК в рабочем диапазоне концентраций существенно не увеличивают агрессивность среды. При этом показано, что углеродистая сталь 20 в слабокислых растворах находится в активно-пассивном состоянии.

Результаты импедансных измерений свидетельствуют о диффузионно-кинетическом контроле восстановления деполяризаторов в аэрированных растворах и диффузионном – в деаэрированных, а восстановление водорода в исследованных средах протекает по механизму Гориучи, замедленной же стадией является электрохимическая десорбция.

Установлены области потенциалов устойчивой адсорбции азот- и фосфорсодержащих ГКК, полная их десорбция не происходит до потенциала  $-1,5$  В (по н.в.э.).

Проведена формализация гетерорезистивных электрохимических систем – электрохимические процессы при локальном разрушении легированных сталей и СМВ – совокупностью дискретных фрагментов, все подмножества состояний которых представлены ориентированными графами. Показано, что интенсивности переходов между дискретными состояниями данных систем эквивалентны кинетическим константам и могут быть использованы для описания процессов на соответствующих этапах их развития и деградации. Установлены внутренние и внешние факторы воздействия на динамику СМВ. Проведена оценка адекватности применения формализации и искусственных нейронных сетей к описанию динамики гетерорезистивных электрохимических систем на примере локальных фарадеевских процессов на легированных сталях.

Построены и обучены по сформированным массивам данных искусственные нейронные сети для моделирования, управления и количественной оценки критериев состояния СМВ. Обосновано применение неразрушающего электрохимического диффузионного метода водородопроницаемости для контроля параметров, характеризующих СМВ, с использованием новой конструкции электрохимического датчика диффузионно-подвижного водорода в металлах, не содержащего благородных металлов.

*Ключевые слова:* электрохимические системы, электродные материалы, электролитическое наводороживание металлов, электролиз, электрохимический сенсор, мониторинг.

**Zhelavskyy S.G. Monitoring and guidance control hydriding of metals in**

### **electrochemical processes. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of the Candidate of Technical Sciences according to the speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry, National Technical University “Kharkov Polytechnical Institute”, Kharkov, 2002.

Thesis is dedicated to the elaboration of scientific bases and the applied aspects of hydrogen uptake electrode and structural materials guidance in electrochemical processes. Hypotheses about metal - hydrogen system structure as the aggregate of discrete pieces is formed the basis of this work. To guidance the amount of electrolytic hydrogen absorbed by metal. The introduction into electrolyte solutions a number of nitrogen and phosphorous containing heterocarboxylic acids is proposed. Their electronic structure and chemical properties are established. The topological model of metal - hydrogen system is constructed. It bears in mind the aggregate unit steps. It allows to use artificial neural networks for behaviour and the prediction of kinetic parameters simulation of the given electrochemical system. The basic results have found the use for inhibition of hydrogen sorption by carbon steels at electrochemical hydrogen degradation in electrolyte solutions and emulsions at cathodic polarization and in open systems. They are also used for the continuous nondestructive control of technological objects state by a new construction of the electrochemical sensor of diffusively-relative hydrogen in metals.

*Keywords:* electrochemical systems, electrode materials, electrolytic hydriding of metals, electrolysis, electrochemical sensor, monitoring.