

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации
Удмуртский государственный университет
Физико-технический институт УрО РАН
Институт прикладной механики УрО РАН
Институт истории языка и литературы УрО РАН
Естественно-гуманитарный научно-образовательный комплекс
Комитет по науке, высшему и среднему профессиональному
образованию при Правительстве Удмуртской Республики

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**4-й РОССИЙСКОЙ УНИВЕРСИТЕТСКО-АКАДЕМИЧЕСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

ЧАСТЬ 2

Ижевск 1999

состояния "пусто" в состояние "занято" осуществляется с вероятностью пропорциональной концентрации ионов ТАА и расстоянию от поверхности электрода. Занятые ячейки могут быть либо изолированы друг от друга, либо образовывать группы из ближайших соседей. Группа связанных ячеек представляет собой изолирующий кластер, который нарушает структурную непрерывность чистой воды вблизи поверхности. В "пустых" ячейках, заполненных молекулами воды, протон может передаваться по туннельному механизму. По мере увеличения концентрации ионов ТАА число изолирующих кластеров растет, разрушая исходную систему водородных связей. Иначе говоря, происходит разрушение исходного соединяющего кластера из молекул воды и изолирование поверхности электрода. Другим возможным эффектом, связанным с дроблением исходного кластера из молекул воды, является как бы прорастание изолирующих кластеров из ионов ТАА сквозь объем адсорбционного слоя с повышением температуры, что связано с разрушением гидратных оболочек вследствие увеличения подвижности отдельных молекул воды. Это также приводит к увеличению защитного эффекта через увеличение концентрации изолирующих кластеров.

И.Б.ШИРОБОКОВ, М.А.МОЩЕВИТИН, М.А.ПЛЕТНЕВ

Удмуртский университет, Ижевск

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К КОРРОЗИОННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ НА ПРИМЕРЕ МЕТИЛАМИНА

Амины алифатического ряда и его производные являются эффективными ингибиторами процесса коррозии в кислых и слабокислых средах. Для изучения механизмов защитного действия данного класса соединений применительно к коррозионным процессам важно установление их молекулярной и ионной структур как в геометрическом, так и в энергетическом аспекте. Одним из методов решения этой задачи является квантовохимический расчет. В данной работе изучено строение молекул ряда алифатических аминов на примере метиламина с использованием следующих методов: CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO. Обоснование выбора метода квантовохимического расчета показано на примере первого представителя ряда аминов – метиламин NH_2CH_3 .

Анализ полученных данных показывает, что:

1. С увеличением числа метильных групп в молекуле амина по методам CNDO, INDO, MINDO/3 происходит увеличение частичного заряда атома азота N (с $-0,170$ а.е. до $-0,127$ а.е. для метода CNDO, с $-0,204$ а.е. до $-0,154$ а.е. для метода INDO и с $-0,161$ а.е. до $-0,142$ а.е. для метода MINDO/3), тогда как при расчете методом MNDO – дальнейшее уменьшение заряда (с $-0,283$ а.е. до $-0,437$ а.е.). Теоретически, при появлении более электроположительных заместителей в молекуле ($\Theta_C = 2,5$; $\Theta_N = 3,0$), должно происходить уменьшение частичного заряда на остальных атомах в молекуле вследствие электронейтральности молекулы в целом. Следовательно, результаты, полученные методом MNDO, наиболее полнее соответствуют эксперименту.
2. Изменяются частичные заряды на углероде C. Однако изменение последнего (его увеличение) наблюдается только при расчетах методами CNDO и MNDO, тогда как по результатам методов INDO и MINDO/3 этого не происходит (частичный заряд не изменяется).
3. На атомах водорода H частичный заряд, рассчитанный всеми четырьмя методами, немного увеличивается, что также соответствует экспериментальным данным.
4. Расстояние C—N в молекулах аминов постепенно увеличивается вследствие увеличения силы взаимного отталкивания атомов и составляют величины приблизительно $1,430 - 1,540$ ангстрем.

Таблица

Сравнительная характеристика полуэмпирических методов на основе их результатов.

	$\angle HNH$, град	$\angle CNH$, град	μ , D	$R(N-H)$, анг	$R(C-H)$, анг	$R(N-C)$, анг
CNDO/2	104,10	107,72	1,909	1,070	1,121	1,41
INDO	106,23	111,48	1,609	1,072	1,123	1,40
MINDO/3	105,48	113,04	1,109	1,028	1,118	1,40
MNDO	105,49	109,81	1,483	1,012	1,113	1,46
Лит. Данные	105,90	112,10	1,310	1,021	1,113	1,46

Как видно, методами INDO и MNDO получены результаты, наиболее точно соответствующие экспериментальным данным. Следует сказать, что геометрические и энергетические характеристики

рассчитанных молекул также согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, для расчета систем с участием молекул первичных аминов следует использовать метод MNDO, как более удовлетворяющий эксперименту.

В.Г.МАКЛЕЦОВ, В.В.ЗАБИЛЬСКИЙ, Р.М.НИКОНОВА,
А.В.БУСЫГИН

Удмуртский университет, ФТИ УрО РАН, Ижевск

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ШХ-15 В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

Аустенитная углеродистая сталь ШХ-15 широко используется в производстве шарикоподшипников. При механических испытаниях в области температур выше 1265-1295°C обнаружено повышение хрупкости и понижении прочности, такое явление названо высоко-температурным вязко-хрупким переходом. Целью данной работы является исследование влияния температуры закалки в диапазоне 1100-1400°C на анодное растворение стали в 1 н сульфатном фоне при различных pH. Электрохимические исследования проводили по стандартной методике на потенциостате П-5848. Полученные результаты обрабатывались на компьютере с использованием программы GRAFER. Физическими методами обнаружено, что на поверхности стали в области температур вязко-хрупкого перехода происходит уменьшение на поверхности концентрации таких элементов как Si, Cr, P, S.

Получены следующие результаты. Наклон при катодном выделении водорода b_k не зависит от температуры обработки и близок к теоретическому значению для чистого железа. Порядок катодной реакции по ионам водорода в зависимости от термообработки меняется в интервале 0,44-0,77. Существует следующая зависимость: с повышением содержания примесей на поверхности увеличивается порядок по ионам водорода, т.е. происходит переход от лимитирующей стадии рекомбинации к стадии разряда. Потенциалы и токи коррозии в пределах ошибки эксперимента не зависят от температуры закалки. Коррозионная стойкость практически не зависит от температуры. Наклоны анодных кривых с повышением pH