

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 2

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII,
У78 № 2 (264). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 175 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам теории и практики обработки поверхности, защиты от коррозии, стандартизации и современным методам оценки качества и соответствия процессов и покрытий, их метрологического обеспечения и др.

Материалы сборника представлены для обсуждения на II международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов технических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2023

Содержание

Защита от коррозии

Лучкин А.Ю. Применение высших карбоновых кислот в качестве ингибиторов коррозии при камерной пассивации магния.....	9
Макарова О.С. Пассивация цинка в горячих парах 2-Этилгексановой кислоты	12
Сергиенко А.С., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И., Графов О.Ю. Влияние природы растворителя, строения алкилфосфоновых кислот и исходной морфологии поверхности на защитные и гидрофобные свойства, формируемых ими фосфонат-силоксановых пленок на цинке.....	15
Авдеев Я.Г., Панова А.В. Коррозия углеродистой стали в потоке раствора серной кислоты, содержащего сульфат железа (III)	18
Авдеева Л.К., Годулян Л.В. Влияние температуры и влажности воздуха на коррозию цветных металлов	21
Бушуев А.Н., Толстобров И.В., Елькин О.В., Саева Н.С., Бобро М.С., Анкудович А.И., Кузьмин А.В. Разработка интерконнекторов твердооксидных топливных элементов, устойчивых к высокотемпературной коррозии, на основе отечественных материалов	25
Глазов П.М., Василенко О.А., Нестерова А.Г. Разработка состава силикатного связующего на основе диэтилового эфира адипиновой кислоты для цинксилкатного антикоррозионного покрытия	29
Горностаева Г.Е., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И. Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в растворах сульфата аммония	33
Гузенков С.А., Твердынин Н.М., Шарифуллина Л.Р., Гузенкова А.С. Коррозия стали 45 в биологически активной среде.....	36
Желудкова Е.А., Феденева Е.М., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. Самозалечивание церий-лантансодержащих защитных покрытий на гальванически оцинкованной стали	41
Жуков А.П., Бардина О.И. Проблемы защиты от коррозии в учебной и научной деятельности университета Менделеева (исторический очерк).....	43
Журинов М., Абилямганов А.З., Нефедов А.Н., Кензин Н.Р., Рыспаева М.Б. Использование международных стандартов API по внедрению защиты оборудования от коррозии для нефтеперерабатывающих предприятий.....	45

Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Жиркова Ю.В. Исследование защитной эффективности консервационных масляных составов, модифицированных коллоидной формой графита	47
Гузенкова А.С., Артамонова И.В., Гузенков С.А., Иванов С.С. Защита от коррозионного растрескивания ингибированными лакокрасочными покрытиями	50
Капустин Ю.И., Жирухин Д.А., Ковалёв А.О. Ингибирование локального растворения меди и стали органосиланами.....	54
Князева Л.Г., Курьято Н.А., Дорохов А.В. Защита стальной поверхности комбинированными ингибиторами коррозии	57
Куделина А.А., Семилетов А.М. Влияние небольших добавок ингибиторов коррозии на устойчивость супергидрофобных слоев в хлоридных растворах	62
Кузенков Ю.А. Натурные коррозионные испытания ингибированных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах в тропическом климате	65
Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И., Вершок Д.Б., Чиркунов А.А. Послойное формирование защитных слоев органических ингибиторов коррозии на поверхности технически чистого магния.....	67
Минькин М.С., Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И. Водоотталкивающие и защитные свойства супергидрофобных покрытий на поверхности технически чистого магния.....	69
Осетров А.Ю., Зарапина И.В., Лужнова Д.А. Исследование защитной эффективности никелевых покрытий на стали	72
Панова А.В., Авдеев Я.Г. Влияние катионов Fe(II) и Fe(III) на коррозию углеродистой стали в смеси соляной и фосфорной кислот	75
Петрилин Д.А., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. Влияние различных видов обработки на скорость равномерной и локальной коррозии для стали Ст3	78
Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С., Графов О.Ю. Пассивация оцинкованной стали алкилфосфонатными ингибиторами коррозии и октилтриэтоксисиланом	82
Семилетов А.М. Супергидрофобные покрытия как метод защиты алюминиевых сплавов от атмосферной коррозии.....	85
Спешилов И.О., Локтионов П.А., Пустовалова А.А. Электрохимические свойства и коррозионная стойкость электродов на основе Ir-Zr оксидов для ячейки ребалансировки ванадиевого электролита.....	88

Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. Пассивирующее покрытие на основе соединений редкоземельных металлов для оцинкованной стали	91
Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. Пассивация оцинкованной стали в растворах гексафтортитановой и гексафторциркониевой кислот.....	94
Хафизова А.И., Кабанова Т.А., Парфенова В.Д., Абрашов А.А., Григорян Н.С. Модификация анодированного алюминия путем придания его поверхности супергидрофобных свойств	96
Чугунов Д.О., Кузенков Ю.А. Защита от коррозии алюминиевого сплава 1105 ингибированными конверсионными покрытиями	98

Химическая и электрохимическая обработка поверхности

Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ягодкин И.М., Рожков И.М., Аснис Н.А., Абрашов А.А. Разработка процесса перманганатной очистки стенок отверстий многослойных печатных плат после сверления.....	101
Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И. Разработка процесса электроосаждения высокоэнергетических композиционных электрохимических покрытий Ni-B и Ni-Al из электролитов на основе глубоких эвтектических растворителей	103
Алешина В.Х., Григорян Н.С., Смолякова В.И. Выравнивающие добавки в электролит меднения печатных плат	107
Калиниченко А.С., Ковенский А.Е., Басинюк В.Л. Адаптивное управление процессами разделения полупроводниковых пластин на кристаллы.....	110
Калиниченко А.С., Тычинская И.Д., Басинюк В.Л. Технологический цикл механической обработки подложек чипов «кремний на сапфире».....	113
Капустин Ю.И., Жирухин Д.А., Ворошко В.А. Способ металлизации вакуумно-плотной керамики на основе нитрида алюминия для последующего гальванического нанесения никелевого покрытия	116
Коровкин А.В., Дроздова Ю.В., Поляков Н.А., Цупак Т.Е. Некоторые причины низкого уровня адгезии никелевого покрытия.....	118
Левочкина А.А., Апанович Н.А., Ерохина И.Д. Исследование влияния стеклянных микросфер на тиксотропные свойства наполненных эпоксидных композиций.....	121

Лопухова Е.В., Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Разработка процесса иммерсионного золочения в производстве печатных плат	123
Мавлетов М.Н., Дресвянников А.Ф. Регенерирование электролита никелирования из промывных вод гальванического производства с помощью электродиализа	125
Солопчук М.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Шмелькова П.О. Тартратный раствор химического меднения	127
Тришина А.В., Дегтярев А.А., Ростова Д.П. Предсказание олеофильно-гидрофильных свойств поверхности органических пигментов на основании континуальных моделей растворителя.....	130
Филиппов В.Л., Руднев А.В. Особенности контактного и электрохимического осаждения меди из растворов на основе эталайна	133
Хазанов Н.А., Трофимов А.В., Аснис Н.А., Писарев Д.А., Григорян Н.С. Интенсификация процесса металлизации пенополиуретановой матрицы.....	136
Чуднова Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Василенко О.А., Алешина В.Х. Аналитический контроль в гальваническом производстве и производстве печатных плат	138
Бадова Ю.С., Сундукова А.В., Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С. Химическое никелирование медной поверхности перед иммерсионным золочением	141
Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Крамер С.М. Изучение кислотно-основных свойств оксидов марганца разного стехиометрического состава	143
Ягодкин И.М., Солонин М.Д., Аснис Н.А., Симонова М.С., Ваграмян Т.А. Электрохимическая очистка тонкой проволоки из сплава медь-ниобий перед нанесением гальванических покрытий.....	146
Щербакова Е.С., Апанович Н.А. Исследование влияния функциональных добавок на смачивание поверхности алюминиевого сплава 3104 полиэфир-аминоформальдегидными плёнкообразующими	149
Стандартизация, сертификация и техническое регулирование	
Никитина Д.О., Гайсина Ю.В., Гладкова С.С., Графушин Р.В. Выбор показателей для оценки качества электролитических кадмиевых покрытий	153
Комарова С.Г., Графушин Р.В., Горбунова К.С., Павлова Д.В. Нормативное обеспечение производства санитарно-технических изделий из композитного пластика.....	155

Невмятуллина Х.А., Давыдов Н.В., Ермишкина И.С., Марциохо А.И. Разработка стандарта организации на методы испытаний супергидрофобных антиобледенительных покрытий.....	158
Невмятуллина Х.А., Графушин Р.В., Журавлёва А.Д. Разработка проекта национального стандарта «Требования к экспертам и специалистам. Специалист по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий»	161
Невмятуллина Х.А., Зоткина В.А., Бондаренко Д.А. Актуализация стандарта 9.014-78 «Единая система защиты от коррозии и старения. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования.»	165
Игонина И.Н., Солод Л.А., Моисеев Н.А. Смарт стандарты - шаг в цифровое будущее химической отрасли	168
Шмакова Е.Д., Графушин Р.В. Стандартизация кадмиевых покрытий.....	171

Защита от коррозии

УДК 620.197.3

Лучкин А.Ю.

Применение высших карбоновых кислот в качестве ингибиторов коррозии при камерной пассивации магния

Лучкин Андрей Юрьевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории окисления и пассивации металлов и сплавов; skay54@yandex.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, 119071.

В статье показана возможность применения стеариновой, олеиновой и линоленовой кислот в качестве камерных ингибиторов технически чистого магния. Путем ускоренных коррозионных испытаний было установлено, что оптимальная температура обработки составляет 140°C, а оптимальное время – 15 минут. Электрохимические испытания показали, что пассивное состояние достигается за счет подавления анодной реакции, а анализ спектров электрохимического импеданса позволил установить смешанный активационно-блокировочный механизм действия исследуемых кислот.

Ключевые слова: магний, ингибиторы коррозии, камерная пассивация, наноразмерные пленки.

The use of higher carboxylic acids as corrosion inhibitors in chamber passivation of magnesium

Luchkin A.Yu.

Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. A.N. Frumkin of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, bldg. 4, 119071.

The article shows the possibility of using stearic, oleic and linolenic acids as chamber inhibitors of commercially pure magnesium. Through accelerated corrosion testing, it was found that the optimum treatment temperature is 140°C, and the optimum time is from 15 to 30 minutes. Electrochemical tests have shown that the passive state is achieved by suppressing the anodic reaction, and analysis of the electrochemical impedance spectra made it possible to establish a mixed activation-blocking mechanism of action of the studied acids.

Key words: magnesium, corrosion inhibitors, chamber passivation, nanoscale films.

Введение

Благодаря легкости, высоким прочностным характеристикам и простоте обработки, магний и его сплавы являются перспективными конструкционными материалами современной промышленности. Однако, магний является активным металлом, вследствие чего подвергается интенсивной коррозии [1-2]. Вследствие этого поиск способов повышения коррозионной стойкости магния и сплавов на его основе является важной научно-практической задачей, что подтверждается множеством научных публикаций различных исследователей по всему миру [3-4].

Среди различных методов противокоррозионной защиты стоит выделить применение ингибиторов коррозии. Такой метод активно применяется в процессе консервации и межоперационном хранении как металлических полуфабрикатов, так и готовых изделий. Благодаря ингибиторам снижается доля брака, связанного с коррозией металлов более чем на 90%. Одним из новых активно развивающихся методов ингибиторной защиты является так называемый метод «камерной» пассивации. Он был разработан в 2016 г в ИФХЭ РАН. Камерная пассивация заключается в кратковременной обработке поверхности металла в парах органического соединения - камерном ингибиторе при повышенной температуре [5]. При этом величина температуры и длительность обработки зависят от природы металла и используемого ингибитора. В процессе обработки металла при оптимальных условиях на его поверхности формируется

наноразмерные оксидно-ингибиторные пленки, обеспечивающие превосходную защиту от атмосферной коррозии. В настоящее время разработан ряд камерных ингибиторов, а также технологические параметры обработки низкоуглеродистой стали, меди, латуни, цинка и оцинкованной стали [6-9].

По сравнению с традиционными методами камерная пассивация обладает рядом преимуществ:

- 1) чрезвычайно низкий расход ингибитора;
- 2) для паров нет «недоступных» мест – следовательно возможно обрабатывать изделия любой конфигурации, включающие тонкие глухие отверстия;
- 3) экологическая безопасность – камерные ингибиторы относятся к малотоксичным веществам, которые активны только при повышенной температуре, кроме этого, следует отметить отсутствие технологических отходов в виде промывных вод и отработанных/отравленных растворов пассиватора.

В настоящей работе в качестве камерных ингибиторов для технически чистого магния были выбраны высшие карбоновые кислоты с длинной цепи равной 17 атомов углерода. Стеариновая кислота (СК) является предельной, олеиновая (ОЛК) и линоленовая (ЛИНК) – непредельными, отличающимися количеством двойных связей. Выбор кислот обусловлен тем, что они являются малотоксичными, легкодоступными соединениями, термически стабильными в используемом диапазоне температур. Целью работы было выяснить

возможность применения таких кислот в качестве камерных ингибиторов магния.

Экспериментальная часть

На начальном этапе исследования мы путем ускоренных коррозионных испытаний определяли сначала оптимальную температуру обработки. Выдержку при этом осуществляли в течение 1 ч. После обработки образцы выдерживали на воздухе в течение 24 ч. После этого их помещали в камеру тепла и влаги. В ней поддерживалась температура 40°C и 100% влажность воздуха в течение 7 часов, после этого температура снижалась до 25°C и влага конденсировалась на образцах. Коррозионную стойкость оценивали по времени полной защиты – т.е. до возникновения первых коррозионных поражений. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Термообработка образца без камерного ингибитора не приводила к повышению его коррозионной стойкости при всех исследуемых температурах. Это позволяет предположить, что

формируемый при термообработке оксидный слой не защищает металл от агрессивного действия атмосферы. В случае пассивации магния в парах всех карбоновых кислот отмечали рост коррозионной стойкости металла в диапазоне от 40 до 140 °С. Это связано с ростом давления паров карбоновых кислот в камере, благоприятствующим адсорбции ингибитора. Дальнейший нагрев приводил к некоторому снижению времени полной защиты. При этом на поверхности металла формировался наброс из кислот, особенно заметный в случае ОЛК и ЛИНК. Причем коррозия прежде всего возникала в местах наброса. Такое явление показало, что дальнейшее повышение температуры обработки нецелесообразно. Вероятно снижение защитных свойств связано с взаимодействием карбоновых кислот с поверхностным оксидом магния/магнием.

Результаты определения оптимальной продолжительности камерной обработки при 140°C приведены в таблице 2.

Таблица 1. Время полной защиты технически чистого магния в зависимости от температуры. Время обработки 1ч.

Т КО	40°C	60 °С	80 °С	100 °С	120 °С	140 °С	150 °С
фон	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
СК	2ч	3ч	8ч	10	24	36	20
ОЛК	3ч	4ч	6ч	12	24	42	20
ЛИНК	4ч	4ч	6ч	10	25	44	20

Таблица 2. Время полной защиты технически чистого магния в зависимости от времени обработки. Температура обработки 140°C.

Т,мин КО	5	15	30	60	90	180	300
фон	0,5ч	0,5ч	0,5ч	0,5ч	0,5ч	0,5ч	0,5ч
СК	14ч	144ч	120ч	36ч	24ч	24ч	22ч
ОЛК	24ч	120ч	96ч	42ч	36ч	36ч	36ч
ЛИНК	20 ч	120ч	96ч	44	44ч	44	44ч

Наиболее продолжительную защиту обеспечивают пленки, сформированные в парах органических кислот в течение 15 минут. при этом наиболее эффективно защищает магнией пленка СК. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к заметному снижению времени полной защиты. Вероятно это связано с реакцией поверхностного оксида магния и карбоновыми кислотами. В случае СК дальнейшее повышение времени пассивации приводит к снижению защитных свойств почти в 7 раз, в случае непредельных кислот – примерно в 3 раза. Увеличение времени пассивации более 90 минут приводит также к набросу соответствующей кислоты.

Результаты вольт амперометрических испытаний показали, что пленки СК, ОЛК и ЛИНК, сформированные в оптимальных условиях, замедляют анодную реакцию и стабилизируют

пассивное состояние металла. А анализ результатов спектроскопии электрохимического импеданса позволил определить, что механизм защитного действия – смешанный, с преобладанием блокировочного.

Закключение

1. Высшие карбоновые кислоты целесообразно использовать в качестве ингибиторов при камерной пассивации технически чистого магния.
2. Защитные адсорбционные пленки СК, ОЛК и ЛИНК пассивируют металл и стабилизируют его пассивное состояние. Их действие связано, как с экранированием поверхности от воздействия коррозионной среды, так и с торможением коррозионных процессов на активной поверхности металла.

Список литературы

1. Kainer, K.U. Magnesium Alloys and Their Application; John Wiley & Sons Limited: Hoboken, NJ, USA, 2006.
2. Liu, H.; Cao, F.; Song, G.-L.; Zheng, D.; Shi, Z.; Dargusch, M.S.; Atrens, A. Review of the atmospheric corrosion of magnesium alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019, 35, 2003–2016.
3. Esmaily, M.; Svensson, J.E.; Fajardo, S.; Birbilis, N.; Frankel, G.S.; Virtanen, S.; Arrabal, R.; Thomas, S.; Johansson, L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Prog. Mater. Sci.* 2017, 89, 92–193.
4. Lamaka, S.V.; Vaghefinazari, B.; Mei, D.; Petrauskas, R.P.; Höche, D.; Zheludkevich, M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* 2017, 128, 224–240.
5. Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю. Метод защиты металлов от атмосферной коррозии. RU 2649354, 2 Апреля 2018.
6. Goncharova, O.A.; Luchkin, A.Y.; Archipushkin, I.A.; Andreev, N.N.; Kuznetsov, Y.I.; Vesely, S.S. Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2019, 3, 586–599.
7. Goncharova, O.A.; Andreev, N.N.; Luchkin, A.Y.; Kuznetsov, Y.I.; Andreeva, N.P.; Vesely, S.S. Protection of copper by treatment with hot vapors of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole, and their mixtures. *Mater. Corros.* 2018, 70, 161–168.
8. Zhang, H.-L.; Zhang, D.-Q.; Gao, L.-X.; Liu, Y.-Y.; Yan, H.-B.; Wei, S.-L.; Ma, T.-F. Vapor phase assembly of benzotriazole and octadecylamine complex films on aluminum alloy surface. *J. Coatings Technol. Res.* 2020, 18, 435–446.
9. Makarova O.S., Luchkin A.Yu, Goncharova O.A., Vesely S.S., Andreev N.N. Chamber protection of galvanized steel. 2. IFKhAN-121, IFKhAN-154 and some mixed inhibitors. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2022, № 2, p. 762-773/

УДК 620.197.3

Макарова О.С.

Пассивация цинка в горячих парах 2-Этилгексановой кислоты

Макарова Ольга Сергеевна – магистр 2ого курса, инженер 1 категории; olga.byvsheva.99@mail.ru
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, 119071.
В работе показана возможность 2-Этилгексановой кислоты в качестве эффективного камерного ингибитора цинка. Для максимального защитного эффекта камерной обработки цинка определены оптимальные технологические параметры: 100°C в течение 1 ч. В таких условиях на поверхности цинка формируются тонкие пленки, эффективно предотвращающие коррозию. Электрохимические испытания показали, что пассивное состояние достигается за счет подавления анодной реакции, а анализ спектров электрохимического импеданса позволил установить смешанный активационно-блокировочный механизм действия 2-Этилгексановой кислоты.
Ключевые слова: цинк, ингибиторы коррозии, камерная пассивация, наноразмерные пленки, 2 этилгексановая кислота

Zinc passivation in hot vapors of 2-Ethylhexanoic acid

Makarova O.S.
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation
The paper shows the possibility of 2-Ethylhexanoic acid as an effective chamber inhibitor of zinc. For the maximum protective effect of zinc chamber treatment, the optimal technological parameters were determined: 100 ° C for 1 hour. Under such conditions, thin films are formed on the zinc surface, effectively preventing corrosion. Electrochemical tests have shown that the passive state is achieved by suppressing the anode reaction, and the analysis of the electrochemical impedance spectra allowed us to establish a mixed activation-blocking mechanism of action of 2-Ethylhexanoic acid.
Keywords: zinc, corrosion inhibitors, chamber passivation, nanoscale films, 2 ethylhexanoic acid

Введение

Ежегодные потери от коррозии в мире измеряются триллионами долларов [1] До 60% их приходится на атмосферную коррозию [2]. С середины 20-го столетия в промышленности развитых стран широко используются летучие ингибиторы (ЛИК) [3,4]. Отличительная черта ЛИК – высокое давление паров. Их применение целесообразно всегда, когда есть возможность герметизации защищаемого объема. В ИФХЭ РАН предложили более новый и эффективный метод парофазной защиты металлов, названный «камерным». [5-7] / Он сводится к непродолжительной выдержке металла в парах малолетучих при обычных условиях органических соединений в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре. При правильном подборе ингибитора и условий (температуры и продолжительности) на поверхности металла формируются наноразмерные адсорбционные пленки, способные длительное время защищать металл в атмосферных условиях. При этом новый способ обладает рядом преимуществ относительно традиционной ингибиторной защиты:

1) не требует совместной герметизации защищаемого изделия и ингибитора на все время консервации;

2) характеризуется очень низким расходом ингибиторов. Камерные ингибиторы расходуются, фактически, лишь на образование адсорбционных слоев на металлоизделии и стенках камеры;

3) для паров нет «недоступных» мест – следовательно возможно обрабатывать изделия любой конфигурации, включающие тонкие глухие отверстия;

4) экологическая безопасность. Камерные ингибиторы относятся к малотоксичным веществам, которые активны только при повышенной температуре, кроме этого следует отметить отсутствие технологических отходов в виде промывных вод и отработанных (отравленных) растворов пассиватора;

5) безопасен для человека. Обработка металлов проводится в герметичной камере и исключает контакт занятого в консервации персонала с КИН.

К настоящему времени разработаны камерные ингибиторы и технология пассивации изделий из стали, меди, латуни, магния и некоторых других материалов [5-8]. В данной работе исследовали 2-Этилгексановую кислоту (2ЭГК) в качестве индивидуального эффективного камерного ингибитора цинка.

Экспериментальная часть.

Для камерного метода важную роль играют оптимальные условия пассивации: температура и время.

Путем ускоренных коррозионных испытаний в камере соляного тумана мы выявили сначала оптимальную температуру обработки. Выдержку при повышенной температуре осуществляли в течение 1 ч. После обработки образцы выдерживали на воздухе

в течение 24 ч. Далее их помещали в камеру солевого тумана. Каждый часовой цикл испытаний включал 15-ти минутное распыление 3%-го раствора NaCl и 45-ти минутную экспозицию образцов в образовавшемся при распылении солевом тумане. Осмотр образцов проводили через 55 мин после начала каждого цикла. Коррозионную стойкость оценивали по времени полной защиты – т.е. до возникновения первых коррозионных поражений. Результаты исследований приведены на рис. 1.

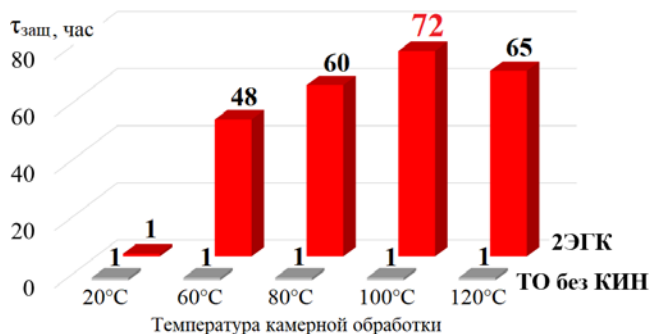


Рис. 1. Защитное последствие адсорбционных пленок, формируемых при обработке цинка в парах 2ЭГК при различных температурах камерной обработки. Условия солевого тумана. Время камерной обработки 1ч. Время выдержки 24 ч.

Термообработка образца без камерного ингибитора не приводила к повышению его коррозионной стойкости при всех исследуемых температурах. Это позволяет предположить, что формируемый при термообработке оксидный слой не защищает металл от агрессивного действия атмосферы.

С повышением температуры обработки до 100°C включительно наблюдали увеличение времени полной защиты цинка. Дальнейшее повышение температуры до 120°C не приводило к росту коррозионной стойкости, однако при такой температуре на поверхности цинка адсорбировалась очень толстая и липкая пленка 2ЭГК.

Таким образом определили, что оптимальная температура составляет 100°C. При дальнейшем изучении защитных свойств 2ЭГК в отношении цинка, в т.ч. во второй серии опытов в солевом тумане, где определяли оптимальную продолжительность

камерной обработки, адсорбционные пленки формировали именно при этой температуре (рис. 2).

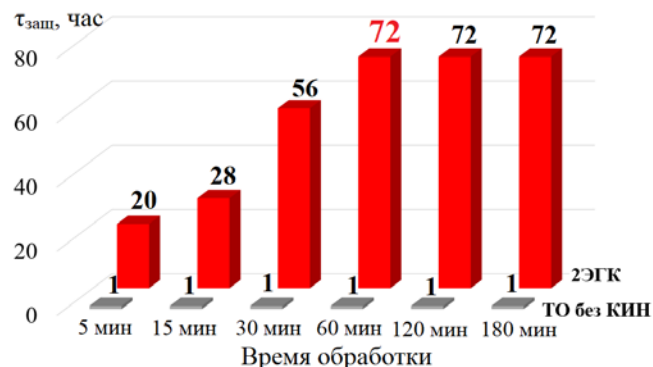


Рис. 2. Защитное последствие адсорбционных пленок, формируемых при обработке цинка в парах 2ЭГК при различном времени камерной обработки. Условия солевого тумана. Температура камерной обработки 100°C. Время выдержки 24 ч.

Результаты коррозионных испытаний подтверждались вольтамперометрическими опытами и спектроскопией электрохимического импеданса. При этом определили, что защитное действие пленок 2ЭГК связано с подавлением анодной реакции растворения цинка и стабилизации его пассивного состояния.

Анализ диаграмм Найквиста и моделирование при помощи модифицированной схеме Мансфельда позволило определить механизм защитного действия 2ЭГК. Он является смешанным активационно-блокировочным, с некоторым преобладанием активационного.

Для 2-этилгексановой кислоты были получены данные, свидетельствующие о увеличении ее защитного действия на цинке с возрастанием времени выдержки на воздухе после камерной обработки.

Защитное действие 2ЭГК обусловлено формированием на поверхности наноразмерных адсорбционных пленок. Об этом свидетельствуют данные эллипсометрии, приведенные в таблице 1.

Таким образом, камерная защита цинка 2-Этилгексановой кислотой связана с формированием на поверхности наноразмерных адсорбционных пленок, пассивирующих металл и стабилизирующих пассивное состояние.

Таблица 1. Влияние камерной обработки на толщины поверхностных пленок, сформированных при различных вариантах камерной обработки цинка. Температура камерной 100°C, время камерной обработки 1 ч.

№	Условия обработки	Толщина, нм	
		Оксидная пленка	Адсорбционная пленка
1	Исходное состояние до ТО	–	–
2	ТО без КИН, τ _{выд} = 1 ч	5.5	–
3	2ЭГК τ _{выд} = 1 ч	1.0	105
4	2ЭГК τ _{выд} = 5 ч	1.0	95
5	2ЭГК τ _{выд} = 24 ч	1.0	85

Выводы

1. 2-Этилгексановая кислота – КИН коррозии цинка, обеспечивающий его эффективную защиту в ускоренных испытаниях и натуральных условиях.

2. С ростом температуры КО цинка эффективность 2ЭГК сначала растет, а затем падает. Рост защитного действия связан с благоприятствующим адсорбции повышением давления пара ингибитора. Нисходящая ветвь температурной зависимости обусловлена падением адсорбции при нагреве адсорбента (цинка). Оптимальная температура КО цинка парами 2ЭГК – 100°C.

3. Эффективность ЭГК повышается по мере увеличения времени КО до 1 часа. Эта продолжительность оптимальна для рассматриваемой системы. Более длительная КО положительного эффекта не дает и нецелесообразна.

4. При КО цинка в оптимальных условиях на его поверхности формируются адсорбционные пленки 2ЭГК толщиной до 100 нм.

Список литературы

1. El-Sherik A.M. Trends in Oil and Gas Corrosion. // A.M. El-Sherik. Research and Technologies, Woodhead Publishing, – 2017, – p. 12.

2. Кузнецов Ю.И., Михайлов А.А. Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией. // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 1. – С. 3–10.

3. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. – 278 с.

Andreev N. N., Kuznetsov Y. I. Physicochemical aspects of the action of volatile metal corrosion inhibitors // Russian chemical reviews. – 2005. – Т. 74. – №. 8. – С. 685.

4. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Archipushkin I.A., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Vesely S.S. Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019, – Vol. 3, p. 586-599.

5. Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Arkhipushkin I.A., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I. The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2020, Vol. 117, – p. 231–241.

6. Luchkin A. Yu., Goncharova O.A., Makarychev Yu.B., Arkhipushkin I.A., Luchkina V.A., Dementyeva O.V., Senchikhin I.N., Andreev N.N. Structuring of surface films formed on magnesium in hot chlorobenzotriazole vapors. // Materials. – 2022, – Vol. 15, – p. 6625

7. Goncharova, O. A., Kuznetsov, D. S., Andreev, N. N., Kuznetsov, Y. I., & Andreeva, N. P. Chamber Inhibitors of Corrosion of AMg6 Aluminum Alloy. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, – 2020, – Vol. 56, – p. 1293-1298.

8. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P., Kasatkin V.E., Vesely S.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I. Mutual effect of components of protective films applied on copper and brass from octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole vapors. // Materials, – 2022, – Vol. 15, – p. 1541.

УДК 620.197.3

Сергиенко А.С., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И., Графов О.Ю.

Влияние природы растворителя, строения алкилфосфоновых кислот и исходной морфологии поверхности на защитные и гидрофобные свойства, формируемых ими фосфонат-силоксановых пленок на цинке

Сергиенко Александра Сергеевна, младший научный сотрудник, sasha_sergienko@mail.ru;

Редькина Галина Владимировна, к.х.н., ведущий научный сотрудник;

Кузнецов Юрий Игоревич, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник;

Графов Олег Юрьевич, к.х.н., научный сотрудник.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Исследовано влияние природы растворителя в растворах алкилфосфоновых кислот и строения их молекул, а также исходной морфологии поверхности на защитные и гидрофобные свойства получаемых фосфонат-силоксановых пленок на цинке в атмосферных условиях. Показана возможность повышения защитной эффективности получаемых тонких пленок путем увеличения длины алкила молекулы алкилфосфоновой кислоты, повышения содержания этанола в ее растворе и лазерной обработки поверхности цинка.

Ключевые слова: цинк, алкилфосфонаты, супергидрофобизация, ингибиторы коррозии, лазерная обработка.

The influence of the nature of the solvent, the structure of alkylphosphonic acids and the initial morphology of the surface on the protective and hydrophobic properties of phosphonate-siloxane films formed by them on zinc

Sergienko A.S., Redkina G.V., Kuznetsov Yu.I., Grafov O.Yu.

Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry Russian academy of sciences, 31, bld.4, Leninsky prospect, Moscow, 119071 Russia.

The influence of the nature of the solvent in solutions of alkylphosphonic acids and the structure of their molecules, as well as the initial surface morphology on the protective and hydrophobic properties of the obtained phosphonate-siloxane films on zinc under atmospheric conditions was investigated. The possibility of increasing the protective efficiency of the obtained thin films by increasing the alkyl length of the alkyl phosphonic acid molecule, increasing the ethanol content in its solution and laser treatment of the zinc surface was shown.

Keywords: zinc, alkylphosphonates, superhydrophobicity, corrosion inhibitors, laser treatment.

В противокоррозионной науке и практике уже несколько десятилетий актуальным является использование в качестве ингибиторов коррозии (ИК) органических соединений, способных к самоорганизации на поверхности металлов. К таким ИК относятся алкилфосфоновые кислоты (АФ) и их соли. Они за счет высокой реакционной способности фосфоновой группы хемосорбируются на поверхности многих металлов, формируя слои с высокими защитными свойствами [1, 2]. Несмотря на многочисленные работы, посвященные изучению механизма формирования, структуры и свойств слоев АФ, исследований ингибирования ими коррозии цинка немного. В [3, 4] предложен способ получения тонких защитных пленок на цинке и оцинкованной стали, основанный на ее последовательной обработке в водных растворах додецилфосфоната натрия (АФС₁₂Na) и триалкоксисиланов. Несмотря на высокую эффективность предложенного способа пассивации цинка существуют дополнительные возможности для повышения защитных свойств таких фосфонат-силоксановых пленок. Известно, что защитные и гидрофобные свойства алкилфосфонатных слоев зависят от ряда факторов. Так, длина углеводородного радикала (n_c) в молекуле АФ оказывает большое влияние на плотность упаковки молекул в защитном алкилфосфонатном слое. В связи с этим ингибирующая эффективность

АФ повышается с увеличением длины алкила. Однако, применение водных растворов АФ с $n_c > 12$ затруднено ввиду низкой растворимости их в воде. Как правило, в этом случае используют органические растворители. Несмотря на относительную небезопасность такого способа получения защитных пленок на металлах с технологической и экологической точек зрения, он, безусловно, имеет ряд преимуществ. Например, хорошая растворимость АФ в органических растворителях дает возможность использовать их более концентрированные растворы, а значит повысить скорость формирования самоорганизующихся слоев, сокращая тем самым длительность обработки поверхности металлов. Еще одним важным фактором, существенно влияющим на защитные и гидрофобные свойства алкилфосфонатных пленок, является исходное состояние поверхности, а именно ее морфология, наличие и состав поверхностной оксидной пленки. Изменяя исходное состояние поверхности металла, можно усилить гидрофобные, а, следовательно, и защитные свойства формируемых АФ слоев. Среди множества методов модификации поверхности металлов широкой популярностью среди исследователей пользуется лазерная обработка (ЛО) [5]. Предварительная ЛО позволяет получить полимодальную морфологию поверхности металла,

необходимую для его супергидрофобизации в растворах ИК [1, 3].

В связи с этим в данной работе комплексом коррозионных и физико-химических методов исследованы противокоррозионные и гидрофобные свойства тонких пленок, полученных на поверхности цинка с различной морфологией при послойной обработке в водных и водно-этанольных растворах (с разным содержанием воды и спирта) АФ или их натриевых солей (додецилфосфоновой кислоты (АФС₁₂) и АФС₁₂Na, гексадецилфосфоновой кислоты (АФС₁₆), октадецилфосфоновой кислоты (АФС₁₈)) и *n*-октилтриэтоксисилана (ОТЭС).

На примере послойной пассивации цинка в растворах АФС₁₂ и АФС₁₂Na совместно с ОТЭС показано влияние природы растворителя на гидрофобные и защитные свойства получаемых пленок. Ускоренные коррозионные испытания цинковых образцов в камере соленого тумана (КСТ) демонстрируют усиление противокоррозионных свойств пленок с увеличением количества этанола в растворах, как при пассивации отдельными ИК, так и при совместном их использовании. Послойная пассивация цинка в 2,5 мМ растворе АФС₁₂, содержащем 5% воды + 95% этанола, и 10 мМ растворе ОТЭС, содержащем 14,5% воды + 85,5% этанола, обеспечивает наибольшую коррозионную стойкость цинка в атмосфере нейтрального соляного тумана (рис. 1).

Измерения углов смачивания поверхности цинка водой (Θ_c) показали усиление гидрофобных свойств формирующихся защитных пленок при увеличении

процентного содержания этанола в пассивирующих растворах (таблица 1). Так, поверхность цинка без обработки в ингибирующем растворе гидрофильна и характеризуется $\Theta_c = 72 \pm 3^\circ$. Обработка в водном растворе АФС₁₂Na гидрофобизирует поверхность цинка, однако наибольшей гидрофобностью обладают пленки, полученные на цинке при послойной пассивации в растворах содержащих наибольшее количество этанола: 2,5 мМ растворе АФС₁₂ (5% воды + 95% этанола) и 10 мМ растворе ОТЭС (14,5% воды + 85,5% этанола). При такой пассивации значение Θ_c достигает $108 \pm 1^\circ$.

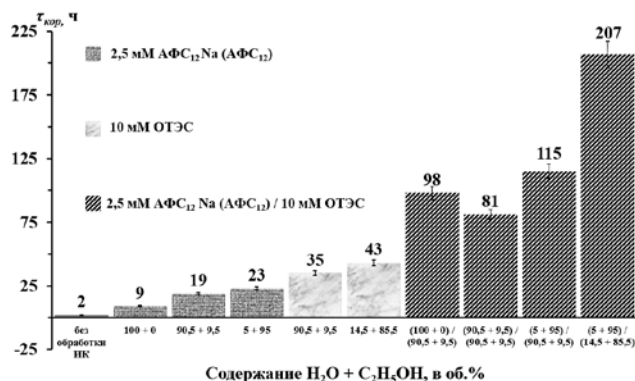


Рис. 1. Время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{корп}$) в камере солевого тумана на цинковых образцах, запассивированных в растворах АФС₁₂, АФС₁₂Na и ОТЭС с разным содержанием воды и спирта.

Таблица 1. Значения Θ_c на поверхности образцов цинка, обработанных в растворах АФС₁₂, АФС₁₂Na и ОТЭС с разным содержанием воды и спирта

Состав ингибирующего раствора		$\Theta_c, ^\circ$
Концентрация ИК, мМ	Содержание H ₂ O + C ₂ H ₅ OH, в об. %	
без обработки ИК		72 ± 3
2,5 АФС ₁₂ Na	100 + 0	95 ± 2
	90,5 + 9,5	97 ± 2
2,5 АФС ₁₂	5 + 95	98 ± 1
	90,5 + 9,5	89 ± 2
10 ОТЭС	14,5 + 85,5	93 ± 1
	100+0 / 90,5 + 9,5	106 ± 4
2,5 АФС ₁₂ Na (1-й слой) / 10 ОТЭС (2-й слой)	90,5 + 9,5 / 90,5 + 9,5	102 ± 2
	5 + 95 / 90,5 + 9,5	105 ± 2
2,5 АФС ₁₂ (1-й слой) / 10 ОТЭС (2-й слой)	5 + 95 / 14,5 + 85,5	108 ± 1

Несмотря на значительное повышение коррозионной стойкости цинка в результате такой пассивационной обработки (коэффициент торможения $\gamma = 103,5$) существуют дополнительные возможности для усиления защитных свойств таких фосфонат-силоксановых пленок. Установлено, что ингибирующее действие АФ с более длинным углеводородным радикалом по отношению к цинку выражено сильнее. Это обусловлено увеличением их гидрофобности, а, следовательно, поверхностной активности, и формированием прочно хемосорбированных и более упорядоченных защитных слоев. Согласно коррозионным

испытаниям в КСТ наиболее эффективна послойная пассивация цинка в растворах АФС₁₈ и ОТЭС. Для получения фосфонат-силоксановых пленок с более высокими гидрофобными, а, следовательно, и более защитными свойствами, использована предварительная ЛО поверхности цинка. Согласно результатам СЭМ, РФЭС и микрорентгеноспектрального химического анализа она придает поверхности цинка полимодальную морфологию и обогащает ее ZnO. Так, ЛО поверхности цинка с помощью лазера с низкой (100 мм/с – ЛО2) и с высокой (700 мм/с – ЛО1) скоростью лазерного сканирования усиливает защитные и

гидрофобные свойства формирующихся тонких фосфонат-силоксановых пленок в высококоррозионных условиях соляного тумана. На рисунке 2 представлены результаты коррозионных испытаний в КСТ, которые демонстрируют повышение защитной эффективности фосфонат-силоксановых слоев по мере повышения степени развитости поверхности (от «гладкой» поверхности цинка без ЛО до наиболее развитой с полимодальной морфологией, полученной при ЛО2). Лучшими защитными свойствами в атмосферах 100%-ной влажности и соляного тумана обладали супергидрофобные пленки, полученные на текстурированной лазером поверхности цинка в этанольных растворах АФС₁₈ (5% воды + 95% этанола) и ОТЭС (14,5% воды + 85,5% этанола) ($\gamma = 133$ и 287, соответственно).

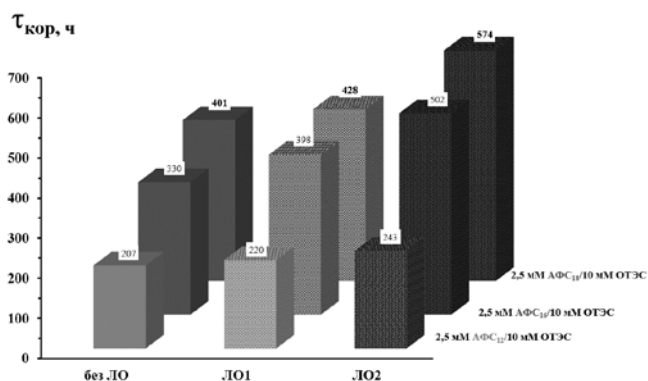


Рис. 2. Время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$) в камере солевого тумана на цинковых образцах, послойно запассивированных в растворах АФ и ОТЭС. Растворы АФ содержали 5% воды + 95% этанола, а раствор ОТЭС содержал 14,5% воды + 85,5% этанола.

Измерения Θ_c в процессе коррозионных испытаний в камере тепла и влаги показали, что такие фосфонат-силоксановые пленки обладают наиболее стабильными супергидрофобными свойствами (Рис. 3). Даже при длительном контакте с коррозионной средой (более 2000 ч) сохраняется состояние Касси ($\Theta_c = 150 \pm 4^\circ$). Деградация такой пленки носит неравномерный характер: при появлении мелких локальных коррозионных поражений поверхность цинка остается супергидрофобной.

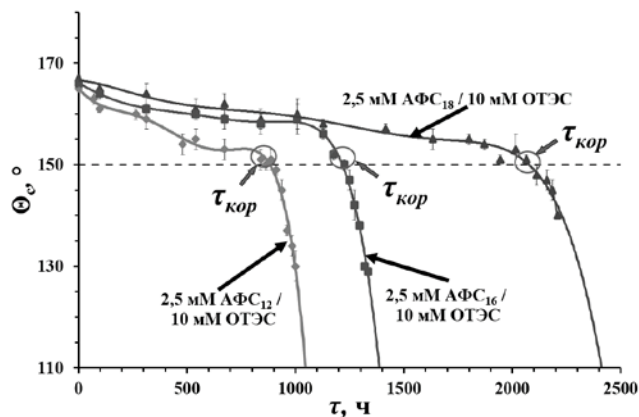


Рис. 3. Изменение краевого угла смачивания (Θ_c) во времени (τ) на текстурированных лазером образцах цинка (ЛО2), послойно обработанных в растворах АФ и ОТЭС.

Таким образом, предварительная ЛО поверхности цинка, увеличение содержания этанола в растворах АФ и ОТЭС, а также использование АФ с длинным алкилом в молекуле позволяет усилить защитные и гидрофобные свойства получаемых при послойной пассивации фосфонат-силоксановых пленок в атмосферах различной коррозионности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант 20-33-90012).

Список литературы

1. Kuznetsov Yu.I., Redkina G.V. Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – № 2. – P. 149.
2. Telegdi J. Formation of self-assembled anticorrosion films on different metals // *Materials*. – 2020. – V.13. – No.22. – Article No 5089.
3. Redkina G.V., Sergienko A.S., Kuznetsov Yu.I., Grafov O.Yu. Superhydrophobic anticorrosive phosphonate-siloxane films formed on zinc with different surface morphology // *Materials*. – 2022. – V. 15. – No.15. – Article No. 5360;
4. Sergienko A.S., Redkina G.V., Rozhkov A.S., Kuznetsov Yu.I. Corrosion inhibition of galvanized steel by thin superhydrophobic phosphonate-siloxane films // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2022. – V. 11. – No. 1. – P. 322–338.
5. Завестовская И.Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов. // *Квантовая электроника*. – 2010. – №11. – С. 942-954.

УДК 620.197.3

Авдеев Я.Г., Панова А.В.

Коррозия углеродистой стали в потоке раствора серной кислоты, содержащего сульфат железа (III)

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; e-mail: avdeevavdeev@mail.ru;

Панова Анастасия Викторовна, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; e-mail: panova.nastyuha44@yandex.ru;

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Изучена коррозия углеродистой стали в растворах H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, в том числе в средах с добавкой ингибитора коррозии. Отмечено ускоряющее действие $Fe_2(SO_4)_3$ на коррозию стали в растворах H_2SO_4 , в том числе в присутствии ингибитора. В этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока среды описывается линейной зависимостью $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$, где k_{st} – скорость коррозии стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, создающей поток среды, λ – эмпирический коэффициент.

Ключевые слова: конвекция, диффузионная кинетика, кислотная коррозия, углеродистая сталь, серная кислота, сульфат железа (III), ингибиторы коррозии.

Corrosion of carbon steel in a flow of sulfuric acid solution, containing iron (III) sulphate

Avdeev Ya.G., Panova A.V.

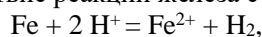
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119071 Russian Federation

The corrosion of carbon steel in H_2SO_4 solutions, containing $Fe_2(SO_4)_3$, including media with addition of a corrosion inhibitor, has been studied. The accelerating effect of $Fe_2(SO_4)_3$ on the corrosion of steel in H_2SO_4 solutions, including in the presence of inhibitor, was noted. In these environments, steel corrosion is determined by the convective factor, which is typical for processes with diffusion control. The empirical dependence of the steel corrosion rate on the intensity of the medium flow is described by the linear dependence $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$, where k_{st} is the steel corrosion rate in a static medium, w is the rotational speed of the propeller mixer that creates the medium flow, λ is an empirical coefficient.

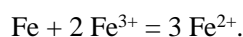
Keywords: convection, diffusion kinetics, acid corrosion, carbon steel, sulfuric acid, iron(III) sulfate, corrosion inhibitors.

Растворы кислот находят применение на предприятиях металлургического комплекса и жилищно-коммунального хозяйства, где используются для очистки стальных изделий и различного технологического оборудования от термической окалины, продуктов коррозии и минеральных отложений. В ходе эксплуатации такие среды, в первую очередь вследствие их взаимодействия с термической окалиной или продуктами коррозии, накапливают соли Fe(III), которые существенно снижают эффективность защиты металлов в них многими ингибиторами коррозии. В качестве модельной среды для проведения исследований нами выбран раствор серной кислоты, содержащий сульфат Fe(III). В качестве ингибитора коррозии исследована смесь хлоридов алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ).

Следует учитывать, что в растворах кислот, содержащих Fe(III), растворение сталей происходит не только вследствие реакции железа с кислотой:



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



В нашем исследовании представляется важным рассмотреть влияние солей Fe(III) на коррозию углеродистой стали в растворе H_2SO_4 , включая ингибированные среды. Поскольку коррозия стали в таких средах на одном из этапов контролируется диффузией катионов Fe(III) [1, 2], крайне важен учет конвективного фактора, который для таких процессов может вносить существенный вклад в разрушение металла.

Объекты и методы исследования

Для приготовления растворов использовали H_2SO_4 (х.ч.), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.) и дистиллированную воду. Исследован ингибитор коррозии – катамин АБ (ТУ 9392-003-48482528-99), представляющий собой смесь алкилбензилдиметиламмоний хлоридов $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10-18$.

Скорость коррозии стали 08пс (состав, в % по массе: С – 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; остальное Fe) в 2 М H_2SO_4 при температуре $t = 20 \pm 2^\circ C$ определяли по потере массы образцов (не менее 5-ти на точку):

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (1)$$

Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, m^2 , τ – длительность коррозионных испытаний, ч. Размер образцов 50 мм × 20 мм × 0,5 мм. Объем коррозионной среды определялся из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и динамической коррозионной среде при скорости вращения пропеллерной магнитной мешалки $w = 0, 250, 420, 750$ и 1080 об./мин. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как в отсутствие ингибитора коррозии, так и в их присутствии, коррозия углеродистой стали в 2 М H_2SO_4 , содержащей $Fe_2(SO_4)_3$, усиливается при увеличении содержания соли $Fe(III)$ (рис. 1). Во всех исследованных средах наблюдается отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды.

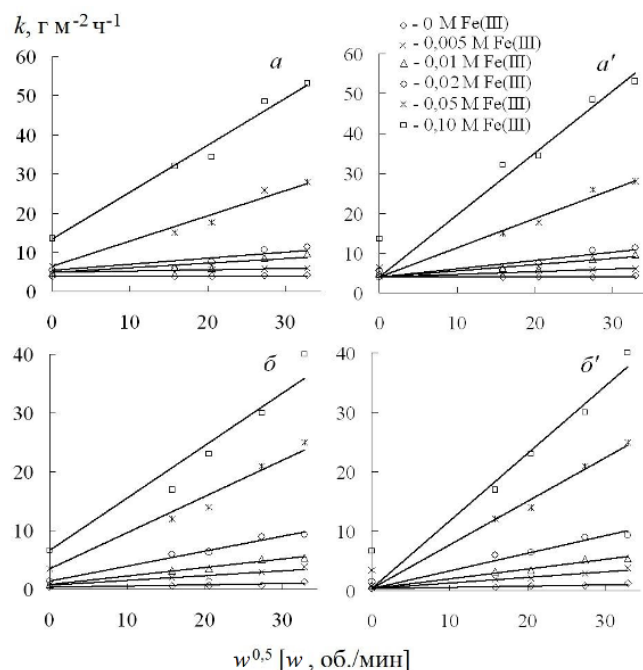


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде. а, а' – без ингибитора, б, б' – 10 мМ катамина АБ. а', б' – построены с поправкой на естественную конвекцию. Продолжительность опытов – 2 ч. $t = 20 \pm 2$ °С

Экспериментальная зависимость скорости коррозии углеродистой стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, использованной для создания принудительной конвекции агрессивной среды, может быть описана уравнением:

$$k = k_{st} + \lambda w^{1/2}, \quad (2)$$

где k_{st} – коррозия углеродистой стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент. Это уравнение

формально соответствует уравнению Левича, характеризующему электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем. При анализе экспериментальных зависимостей необходимо понимать, что согласно закономерностям диффузионной кинетики, в статической среде должна протекать только кинетическая составляющая коррозионного процесса, а диффузионная, вследствие отсутствия движения жидкости, реализовываться не будет. Тогда значения k_{st} , полученные в средах, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, должны быть равны значению k_{st} в 2 М H_2SO_4 , где процесс реализуется исключительно в кинетическом режиме. Фактические значения k_{st} , наблюдаемые в средах, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, существенно выше величины в 2 М H_2SO_4 . Полученный эффект является результатом естественной конвекции, происходящей в статической коррозионной среде. Еще более он усиливается обильным выделением газообразного водорода в ходе коррозионного процесса на достаточно большой по площади поверхности стали. Выделяющиеся и всплывающие пузырьки водорода могут сильно перемешивать агрессивную среду. При переходе от статической коррозионной среды к динамической этот эффект нивелируется по мере увеличения частоты вращения пропеллерной мешалки. В связи с выше сказанным, полученные нами результаты эксперимента представлены в двух крайних зависимостях: без учета и с учетом естественных конвекционных процессов. Следует отметить, что в 2 М H_2SO_4 , как в отсутствие ингибиторов, так и в их присутствии, наблюдается незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости потока коррозионной среды, что является результатом присутствия в водной среде растворенного кислорода воздуха. Поскольку наблюдаемый эффект кислорода незначителен, в наших дальнейших обсуждениях его учитывать не будем.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания в коррозионной среде $Fe_2(SO_4)_3$ ускоряет коррозию углеродистой стали. Наиболее существенно увеличение $C_{Fe(III)}$ сказывается на скорости коррозии стали в среде, не содержащей ингибиторов. Также в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе H_2SO_4 коррозия стали ускоряется при переходе от статической среды к динамической. Например, при $C_{Fe(III)} = 0,1$ М в 2 М H_2SO_4 , не содержащей ингибитора, переход от статической среды к динамической ($w = 780$ об./мин) сопровождается приращением коррозионных потерь $\Delta k = 35$ г/($m^2 \cdot ч$). При этом скорости коррозии стали в статической среде $k_{st} = 14$ г/($m^2 \cdot ч$), что существенно ниже. В ингибированных средах зависимость сходная. В тех же условиях в среде, содержащей 10 мМ катамина АБ, значение $\Delta k = 23$ г/($m^2 \cdot ч$), а $k_{st} = 6,7$ г/($m^2 \cdot ч$).

В 2 М H_2SO_4 добавка 10 мМ катамина АБ эффективна в замедлении коррозии углеродистой стали. При переходе от статической к динамической среде защитное действие ингибитора снижается, что,

как обсуждалось выше, является результатом наличия в агрессивной среде растворенного молекулярного кислорода воздуха. Введение в коррозионную среду $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ существенно ухудшает действие исследуемого ингибитора. Наиболее этот эффект выражен в динамической среде.

Причины стимулирующего действия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на коррозию углеродистой стали в растворе H_2SO_4 детально рассмотрены нами в работах [1, 2]. В 2 М H_2SO_4 добавка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ оказывает ускоряющее действие на катодный диффузионный ток стали, в первую очередь, обусловленный восстановлением $\text{Fe}(\text{III})$. В ингибированной кислоте сульфат $\text{Fe}(\text{III})$ ускоряет катодную и анодную реакции стали.

Заключение

Показано ускоряющее действие $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на коррозию стали в 2 М H_2SO_4 . Добавки катамина АБ эффективно тормозят коррозию стали в 2 М H_2SO_4 . Наличие в этих средах добавок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряют коррозию стали, снижая эффективность ингибитора. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллерной мешалкой, может быть представлена в виде линейной зависимости:

$$k = k_{\text{st}} + \lambda w^{1/2},$$

где k_{st} – скорость коррозии стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент.

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022-2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

Список литературы

1. Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. Особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли $\text{Fe}(\text{III})$. // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 6. – С. 875–883. doi: 10.31857/S0044453721060029.
2. Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа (III). // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 2. – С. 281–293. doi: 10.31857/S0044453722020030.

УДК 669.2; 556.113.2; 631.432.2.

Авдеева Л.К., Годулян Л.В.

Влияние температуры и влажности воздуха на коррозию цветных металлов

Авдеева Лариса Константиновна – научный сотрудник
Годулян Лидия Васильевна – ведущий научный сотрудник, к.т.н.
ФГБУ НИИПХ Росрезерва

Россия, Москва, 111033, ул.Волочаевская, д.40, к.1, larisaavdeeva777@gmail.com

В статье рассмотрено влияние температуры 20°C, 30°C, 50°C и влажности воздуха 70%, 80%, 95% на коррозию алюминия, кобальта, меди, никеле, олове, свинце и цинке в течение 2-х лет в лабораторных условиях.

Ключевые слова: коррозионные испытания, цветные металлы, алюминий, кобальт, никель, медь, олово, свинец, цинк, температура, влажность воздуха, коррозионные потери, время испытаний.

Effect of temperature and humidity on corrosion of non-ferrous metals

Avdeeva L.K., Godulyan L.V.

111033 Moscow, Russian Federation FGBU NIIPH Rosrezerv Volochavskaya street, house 40 building 1, larisaavdeeva777@gmail.com

The article discusses corrosion processes on aluminum, cobalt, copper, nickel, tin, lead and zinc at temperatures of 20°C, 30°C, 50°C and air humidity of 70%, 80%, 95%. The experiment was carried out for two years in laboratory conditions.

Key words: corrosion tests, non-ferrous metals, aluminum, cobalt, nickel, copper, tin, lead, zinc, temperature, air humidity, corrosion losses, test time.

Введение

С целью прогнозирования сроков хранения цветных металлов в складских помещениях были проведены лабораторные исследования кинетики коррозионных процессов металлов при различных температурно-влажностных режимах в течение 2-х лет. Коррозионные испытания на образцах цветных металлов (алюминия, кобальта, никеля, меди, олова, свинца, цинка) проводили при температурах 20°C, 30°C и 50°C и относительной влажности воздуха 70%, 80% и 95%. В процессе испытаний оценивалось внешнее состояние поверхности образцов цветных металлов, а также определялись коррозионные потери металлов в зависимости от времени испытаний. Программа коррозионных испытаний разработана с учетом положений ГОСТ 9.040-74 [1] и стандартов ISO 11844-1, 11844-2, 11844-3 [2-4].

Для исследований использовались плоские образцы никеля марки Н1, меди марки МООК, цинка марки ЦВО, алюминий марки А7, кобальта марки К1, олова марки 01-ПЧ, свинца марки С-1 следующих размеров: 20мм x40мм, толщина 4мм. Периодичность осмотра и взвешивания образцов: ежемесячно в течение 2-х лет. В процессе испытаний при осмотре регистрировали следующие изменения внешнего вида поверхности: цвет, потускнение поверхности, наличие и распределение видимых коррозионных дефектов. После каждого съема образцов определялась их масса путем взвешивания на весах VIBRA HT с точностью до 0,001 г. с предварительной выдержкой в эксикаторе с силикагелем не менее 24 часов. Ускорение коррозионных процессов достигалось посредством интенсификации таких факторов, как температура и относительная влажность воздуха. Обеспечение заданной влажности достигалось в эксикаторах с помощью растворов глицерина в дистиллированной воде различной

концентрации, температуры - с помощью сушильных шкафов WiseVen. Температуру и относительную влажность воздуха контролировали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$

и $\pm 3\%$ соответственно. Образцы металлов помещали в эксикатор с заданной влажностью, а затем эксикатор помещался в сушильный шкаф с заданной температурой. Испытания проводили круглосуточно. Время испытаний отсчитывалось с момента помещения образцов в эксикатор и установления параметров температурно-влажностного режима.

Экспериментальная часть

Результаты ускоренных коррозионных испытаний металлов при относительной влажности 70% и температуре воздуха 20°C, 30°C, 50°C показали, что: коррозионные потери алюминия, кобальта, меди, никеля и олова незначительны и практически не зависят от температуры: а именно, при температурах 20°C и 30°C коррозионные потери этих металлов после 12 и 24 месяцев испытаний составляют порядка 2×10^{-5} г/м², а при температуре 50°C – порядка 4×10^{-5} г/м². Коррозионные потери свинца и цинка при температурах 20°C и 30°C невелики и составляют порядка 40×10^{-5} г/м² и 8×10^{-5} г/м² соответственно.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний металлов при относительной влажности 80% и температуре воздуха 20°C, 30°C, 50°C показали, что в течение 2-х лет коррозионные процессы на алюминии, кобальте, меди, никеле и олове стабилизировались; коррозионные потери свинца и цинка после 9-11 месяцев испытаний при температуре воздуха 20°C и 30°C возрастают. С увеличением температуры до 50°C - коррозионные потери свинца и цинка увеличиваются, а именно: свинца в 10 раз, а цинка – в 3 раза; коррозионные потери алюминия, кобальта, меди, никеля и олова незначительны и

практически одинаковы и не зависят от температуры и времени испытаний.

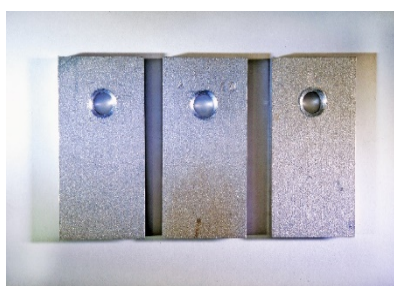
Результаты ускоренных коррозионных испытаний металлов при относительной влажности 95% и температуре воздуха 20°C, 30°C, 50°C показали, что при 20°C и влажности воздуха 95% коррозионные потери свинца и цинка до 10 месяцев испытаний практически одинаковы, а после 10 месяцев испытаний коррозионные потери цинка резко возрастают и к концу 2-го года испытаний коррозионные потери цинка превышают коррозионные потери свинца в 4-5 раз. При 30°C коррозионные потери цинка и свинца близки между собой. Коррозионные потери алюминия, меди и олова при температуре воздуха 20°C и 30°C немного выше чем у никеля и кобальта. С увеличением температуры с 20°C до 50°C, при влажности воздуха 95%, коррозионные потери цинка возрастают в 100 и более раз, свинца – в 15 раз, а кобальта – в 3000 раз. Коррозионные потери алюминия, меди, никеля и

олова незначительны и практически не зависят от температуры, влажности воздуха и времени испытаний.

Результатами ускоренных испытаний являются изменение массы образцов, состояние поверхности образцов и состав поверхностной пленки. Состояние поверхности образцов после испытаний оценивалось визуально как путем внешнего осмотра, так и на основании металлографических исследований структуры и состава поверхностных пленок.

На рис. 1 представлены фотографии образцов цветных металлов после коррозионных испытаний при различных температурно-влажностных режимах в течение 12 месяцев.

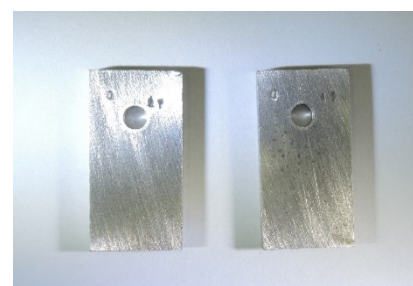
После коррозионных испытаний определены основные морфологические особенности формирования коррозионных пленок на поверхности образцов цветных металлов, определены их толщины и изменение химического и фазового состава на поверхности металлов по глубине (таблица 1).



Образцы алюминия после испытаний при: Н=70%, Т=20°C;
Н=80%, Т=50°C;
Н=95%, Т=50°C



Образцы меди после испытаний при: Н=70%, Т=20°C;
Н=95%, Т=50°C



Образцы олова после испытаний при: Н=70%, Т=20°C;
Н=95%, Т=50°C



Образцы цинка после испытаний при: Н=70%, Т=20°C;
Н= 70%, Т= 50°C;
Н=95%, Т=50°C



Образцы кобальта после испытаний при: Н=70%, Т=50°C;
Н=70%, Т=20°C;
Н=95%, Т=50°C



Образцы свинца после испытаний при: Н=70%, Т=20°C;
Н=95%, Т=20°C



Образцы никеля после испытаний при Н=70%, Т=20°C;
Н=95%, Т=50°C

Рис. 1 - фотографии образцов цветных металлов после коррозионных испытаний при различных температурно-влажностных режимах

Таблица 1 - Фазово-структурные характеристики пленок на поверхности цветных металлов после коррозионных испытаний

Наименование металла	Условия испытаний	Морфологическая характеристика	Фазовый состав слоя	Толщина слоя, мкм
Cu	20°C, 70%	Плотная пленка	Cu-33%; Cu ₂ O-34%; CuO-15%; Cu ₂ OxH ₂ O-18%	6
	20°C, 95%	Многослойная пленка	Cu-27%; Cu ₂ O-42%; CuO-11%; Cu ₂ OxH ₂ O-20%	26
	50°C, 95%	Многослойная пленка	Cu-18%; Cu ₂ O-42%; CuO-13%; Cu ₂ OxH ₂ O-27%	13
Co	20°C, 70%	Эпитаксиальный рост столбчатых кристаллов CoO(OH)*H ₂ O на переходном слое из тв. р-ра Co-O	Co-57%; CoO(OH)*H ₂ O-10%; тв. р-р Co-O-33%; адс. CO ₂ -2%	125
	20°C, 95%	Эпитаксиальный рост столбчатых кристаллов CoO(OH)*H ₂ O на переходном слое из тв. р-ра Co-O	Co-53%; CoO(OH)*H ₂ O-12%; тв. р-р Co-O-33%; адс. CO ₂ -2%	200
	50°C, 95%	Хлопьевидные образования, столбчатые кристаллы CoO(OH)*H ₂ O на переходном слое из тв. р-ра Co-O	Co-38%; CoO(OH)*H ₂ O-28%; тв. р-р Co-O-32%; адс. CO ₂ -2%	135
Pb	20°C, 70%	Пористый слой оксида PbO	PbO	10
	20°C, 95%	Пористый слой оксида PbO на переходном слое твердого раствора кислорода в свинце	PbO Переходный слой	10 30
	50°C, 80%	Пористый слой оксида PbO	PbO Переходный слой	32
Ni	20°C, 70%	Плотный слой оксида Ni, NiO, Ni ₂ O ₃	Ni-27%, NiO-48%, Ni ₂ O ₃ -25%	2
	20°C, 95%	Плотный слой оксида	NiO (27%), Ni ₂ O ₃ (21%)	3
	50°C, 95%	Плотный слой оксида, питтинговая коррозия	NiO (27%), Ni ₂ O ₃ (21%)	2
Sn	20°C, 70%	Пленка оксида SnO ₂ . Кристаллы оксида ромбоэдрической формы, 40%	SnO ₂ 40%	10-20
	20°C, 95%	Пленка оксида SnO ₂ . Кристаллы оксида ромбоэдрической формы. 66%	SnO ₂ 66%	10-20
	50°C, 95%	Пленка оксида SnO ₂ с переходным слоем	SnO ₂ 78% + тв. раствор O в Sn	112-142
Al	20°C, 70%	Пленка оксида Al ₂ O ₃ .	30%	7.0
	20°C, 95%	Пленка оксида Al ₂ O ₃ . Питтинговая коррозия	50%	10-20
	50°C, 80%	Пленка оксида Al ₂ O ₃ . Питтинговая коррозия	50%	13-21
Zn	20°C, 70%	Слоистая пленка оксида ZnO (вюрцит)		1,4
	20°C, 95%	Слоистая пленка оксида ZnO (вюрцит)	39%	3

Заключение

1. Установлено, что влияние температуры и относительной влажности воздуха на коррозионные потери металлов не всегда однозначно. Большое влияние на скорость коррозии оказывает коррозионная стойкость самого металла. Общая тенденция коррозионных потерь металлов свидетельствует о том, что увеличение влажности воздуха с 70% до 95% и температуры воздуха с 20°C до 50°C как правило приводит к увеличению коррозионных потерь металлов. Коррозионные испытания при относительной влажности 95% и температуре воздуха 50°C показали очень большие потери цинка и достаточно большие коррозионные потери кобальта. Коррозионные потери свинца при температуре воздуха 50°C возрастают при всех

влажностях воздуха и больше всего при относительной влажности воздуха 95%.

Результаты коррозионных испытаний показали, что:

- образцы цинка и кобальта после 10 месяцев коррозионных испытаний при повышенных режимах - относительной влажности 95% и температуре воздуха 50°C сняты с испытаний из-за больших коррозионных потерь металлов, не характерных для природных условий;

- все исследуемые цветные металлы коррозионно-устойчивы в атмосферных условиях при относительной влажности воздуха не более 80% и температуры воздуха не более 30°C;

- коррозионные потери никеля, олова, алюминия, меди при всех температурно-влажностных режимах испытаний незначительны;

- коррозионные процессы на алюминии, кобальте, меди, никеле и олове при температурах 20°C, 30°C и влажности воздуха 70% и 80% стабилизировались во времени. Коррозионные потери свинца и цинка во времени возрастают, стабилизации коррозионных процессов на этих металлах не наблюдается;

- повышение температуры с 20°C до 30°C при всех значениях относительной влажности воздуха практически не оказывает большого влияния на скорость коррозии металлов;

- повышение относительной влажности воздуха оказывает большее влияние на скорость коррозии металлов, чем повышение температуры;

- повышение температуры до 50°C при относительной влажности воздуха 70%, 80% и 95% существенно влияет на коррозионную стойкость цинка и свинца;

- повышение температуры до 50°C при относительной влажности воздуха 95% приводит к значительным коррозионным потерям цинка, кобальта свинца.

2. В результате морфологических исследований установлено, что:

- изменения структуры поверхности алюминия, меди, никеля и олова при повышении температуры, влажности воздуха и увеличении времени испытаний незначительны;

- поверхностная пленка гидратированного оксида кобальта при повышении температуры и влажности воздуха увеличивает свою толщину, на пленке формируются хлопья, хлопьевидный

гидроксид кобальта покрывается микротрещинами, слабо сцепляется с подложкой и осыпается;

- при различных температуре и влажности воздуха на поверхности свинца формируется пористая пленка оксида. Размер пор соответствует размеру мелкой фракции неметаллических включений;

- во влажной среде пленка оксида цинка имеет многослойную структуру с повышенной пористостью, склонной к растрескиванию, расслоению и осыпанию.

3. Полученные данные лабораторных коррозионных испытаний и металлографических исследований используются для расчета и прогнозирования сроков хранения цветных металлов.

Список литературы

1.ГОСТ 9.040-74. Расчетно-экспериментальный метод ускоренного определения коррозионных потерь в атмосферных условиях.

2.ISO 11844-1 Коррозия металлов и сплавов. Классификация низкой коррозионной активности атмосфер внутри помещений. Часть 1. Определение и оценка коррозионной активности внутри помещений.

3.ISO 11844-2 Коррозия металлов и сплавов. Классификация низкой коррозионной активности атмосфер внутри помещений. Часть 2. Определение коррозионного воздействия атмосфер в закрытых помещениях.

4.ISO 11844-3 Коррозия металлов и сплавов. Классификация низкой коррозионной активности атмосфер внутри помещений. Часть 3. Измерение параметров окружающей среды, влияющих на коррозионную активность внутри помещений.

УДК 621.794

Бушуев А.Н., Толстобров И.В., Елькин О.В., Саетова Н.С., Бобро М.С., Анкудович А.И., Кузьмин А.В.

Разработка интерконнекторов твердооксидных топливных элементов, устойчивых к высокотемпературной коррозии, на основе отечественных материалов

Бушуев Андрей Николаевич – м.н.с.; an_bushuev@vyatsu.ru;

Толстобров Иван Владимирович – м.н.с.;

Елькин Олег Валентинович – к.х.н., доцент, в.н.с.;

Саетова Наиля Саетовна – к.х.н., с.н.с.;

Бобро Марк Сергеевич – м.н.с.;

Анкудович Александр Игоревич – студент;

Кузьмин Антон Валерьевич – к.х.н., доцент;

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»,

Россия, Киров, 610000, ул. Московская, 36

В данной работе предложен способ получения термостойких защитных покрытий на нержавеющей стали 08X17T, которая может быть использована в качестве материала интерконнекторов твердооксидных топливных элементов. Предлагаемый подход основан на послойном электроосаждении никеля, кобальта и марганца в гальваностатическом режиме с последующей термообработкой в вакууме и окислительной атмосфере. Полученные покрытия демонстрируют высокую стойкость к высокотемпературному окислению, при этом удельное электрическое сопротивление образцов при температуре 850°C не превышает 3,50 мОм·см².

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, интерконнектор, защитное покрытие, электроосаждение, шпинель, оксид.

Development of solid oxide fuel cells interconnectors resistant to high-temperature corrosion based on domestic materials

Bushuev A.N., Tolstobrov I.V., El'kin O.V., Saetova N.S., Bobro M.S., Ankudovich A.I., Kuzmin A.V.

Vyatka State University, Kirov, Russian Federation

This work proposes a method for obtaining heat-resistant protective coatings on stainless steel 08X17T, which can be used as a material for interconnectors of solid oxide fuel cells. The proposed approach is based on layer-by-layer electroplating of nickel, cobalt, and manganese in a galvanostatic mode, followed by vacuum heat treatment and oxidation in an atmospheric environment. The obtained coatings demonstrate high resistance to high-temperature oxidation, while the specific electrical resistance of the samples at a temperature of 850°C do not exceed 3.50 mΩ·cm²
Key words: solid oxide fuel cell; interconnector; protective coating; electrodeposition; spinel; oxide

В последнее время достигнут значительный прогресс в разработке новых источников электрической энергии, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Токосъемник (интерконнектор) является одним из ключевых компонентов ТОТЭ, обеспечивающим его длительную работу. Снижение температуры эксплуатации ТОТЭ позволяет использовать для коммутации хромсодержащие сплавы, благодаря подходящим термическим коэффициентам линейного расширения (ТКЛР), способности образовывать защитные пленки и относительно низкой стоимости. В то же время проблема защиты элементов коммутации на основе хромистых сталей в окислительной атмосфере до сих пор не решена. Испарение различных соединений хрома из сплавов приводит к блокированию активных центров восстановления кислорода [0], что является основной причиной выхода из строя катодов ТОТЭ. Другой причиной деградации ТОТЭ является окисление элементов коммутации при работе при температурах выше 800 °С [0]. Оксидная пленка может иметь высокое удельное сопротивление (выше 0,1 Ом·см²) и

ТКЛР, не согласующийся по величине с ТКЛР интерконнектора.

Для увеличения срока службы ТОТЭ требуется нанесение защитных покрытий. Наиболее перспективными считаются покрытия со структурой перовскита или шпинели на основе переходных элементов (Mn, Co, Cu, Ni и др.) [0–0]. Эти покрытия имеют низкое электрическое сопротивление и служат барьером для миграции хрома на поверхность интерконнектора.

Настоящая работа направлена на анализ представленных на внутрисреднем рынке жаропрочных сталей и сплавов с точки зрения их применимости в качестве материалов интерконнекторов ТОТЭ, разработку способа нанесения защитных покрытий на основе никеля, кобальта и марганца на жаростойкую хромистую сталь и испытание полученного покрытия в условиях эксплуатации ТОТЭ.

На основании литературных данных [0] были выбраны следующие жаростойкие сплавы: ХН78Т, Х20Н80, 15Х25Т, 08Х18Н10Т, 12Х18Н9Т, 08Х18Т, Х18, 08Х17Т, 14Х17Н2.

Для выбранных сплавов были проведены испытания на жаростойкость при температуре эксплуатации ТООЭ по ГОСТ [0] и определены значения ТКЛР в соответствии с методикой [0].

Проведенные испытания сплавов на коррозионную стойкость в условиях эксплуатации изделия (окислительная атмосфера, температура 850 °С) показали, что ни один из испытанных сплавов не удовлетворяет требованиям по жаростойкости в незащищенном виде. Естественные оксидные пленки на всех образцах сплавов при длительном отжиге (более 30 ч) склонны к растрескиванию и частично выкрашиваются с поверхности стали и потому не могут служить достаточной защитой для дальнейшего окисления. Кроме того, отслоение оксидной пленки от поверхности стали приведет к нарушению электрического контакта в местах пайки интерконнектора.

Линейная зависимость термического расширения во всем диапазоне исследованных температур наблюдается только для стали 08Х17Т, а термический коэффициент линейного расширения составляет $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 20–870 °С, что соответствует значениям ТКЛР керамических материалов, используемых в конструкции ТООЭ [0].

На основании проведенных испытаний, для дальнейших исследований связанных с разработкой защитных покрытий выбрана сталь 08Х17Т, так как это единственный сплав, для которого наблюдается линейная зависимость термического расширения. При этом испытания на коррозионную стойкость при температурах эксплуатации ТООЭ показали неудовлетворительные результаты, в том числе и для стали 08Х17Т, что указывает на необходимость нанесения защитного покрытия.

На наш взгляд наиболее оптимальной является технология нанесения гальванических покрытий, так как она не требует сложного оборудования, позволяет получать покрытия с хорошей адгезией к поверхности изделия, позволяет легко контролировать состав покрытия.

Образцы нержавеющей стали перед нанесением шлифовали, обезжировали четыреххлористым углеродом и травили в 10% серной кислоте в течении 2 минут, промывали дистиллированной водой. Послойное электроосаждение никеля, кобальта и марганца проводили в гальваностатическом режиме. После завершения электролиза образцы промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили на воздухе при комнатной температуре и подвергали термообработке в два этапа: в вакууме в течение 4 ч и на воздухе в течение 5 ч при температуре 850 °С.

Исследование фазового состава полученных покрытий проводили методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра XRD-7000 («Shimadzu», Япония). В ходе окислительного отжига наблюдается образование оксида хрома и фаз NiMn_2O_4 и MnCo_2O_4 . Кроме того, происходит диффузия марганца в слой оксида хрома, что

приводит к образованию термодинамически стабильной фазы MnCr_2O_4 [0].

Испытания на жаростойкость образцов из стали 08Х17Т с полученными покрытиями проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ 6130-71 [0]. Общая продолжительность испытаний составила 100 часов.

Изучение микроструктуры по толщине покрытий проводили при помощи энергодисперсионного спектрометра INCA X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания). Микрофотографии среза покрытий представлены на рисунке 1.

Из рис. 1 видно, что с ростом продолжительности испытаний (до 50 часов) толщина покрытий возрастает, это объясняется взаимодействием кислорода с компонентами покрытия, однако после 50 часов толщина остается практически неизменной, что указывает на остановку процесса окисления. При этом не наблюдается растрескивания покрытия или образования пор.

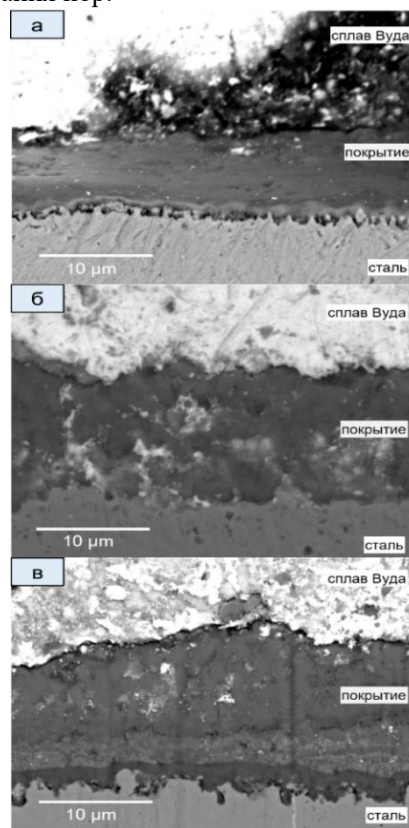


Рис.1. Микрофотографии среза покрытий ($\delta_{\text{Co}}/\delta_{\text{Mn}} = 1,5/0,5 \text{ мкм}$) до испытаний на жаростойкость (а), через 50 ч (б) и через 100 ч испытаний (в).

Из хода кинетических кривых окисления, представленных на рис. 2а, видно, что скорость коррозии непокрытой стали выше, чем образцов с покрытием, а в зависимости массы образцов от продолжительности испытания не наблюдается плато. Образцы с отношением толщин слоев кобальта и марганца ($\delta_{\text{Co}}/\delta_{\text{Mn}}$) 1,5/0,5 мкм обладали наибольшей термостойкостью (рис.2а, кривая 5), поскольку покрытия меньшей толщины являются пористыми и в порах продолжается процесс коррозии [0], а при общей толщине покрытия более 4 мкм возникают большие внутренние напряжения и покрытия отслаиваются [0].

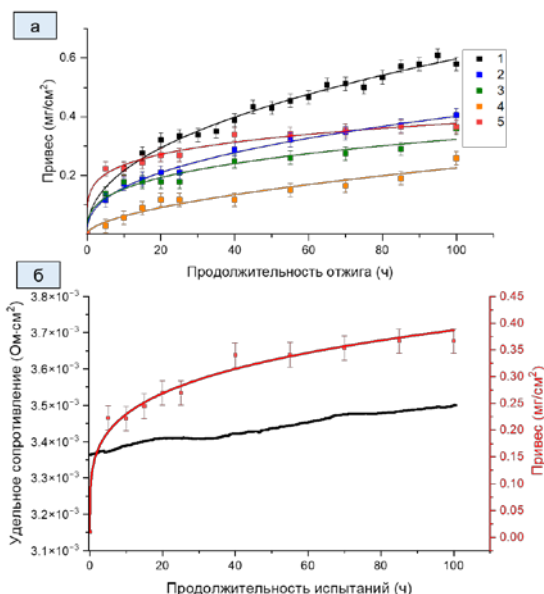


Рис.2. Зависимости массы образца от продолжительности испытания на жаростойкость (а) (1 – непокрытая сталь 08X17Т; 2 – $\delta_{Co}/\delta_{Mn} =$

3,0/1,0 мкм; 3 – $\delta_{Co}/\delta_{Mn} = 3,0/1,5$ мкм; 4 – $\delta_{Co}/\delta_{Mn} = 1,0/0,5$ мкм, 5 – $\delta_{Co}/\delta_{Mn} = 1,5/0,5$ мкм) и зависимость удельного сопротивления образца стали с покрытием от времени (б).

Масса образцов увеличивается со временем выдержки по параболическому закону скорости реакции [0]:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t, \quad (1)$$

где Δm – средний прирост массы образца, г;
 S – площадь поверхности образца, см²;
 t – время отжига, с;
 k_p – константа скорости, г²·см⁻⁴·с⁻¹.

Значения констант скорости окисления представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, нанесение покрытия на поверхность нержавеющей стали 08X17Т снижает скорость окисления в 2–5 раз, аналогично покрытиям, нанесенным на AISI 430, Sanergy HT [0], Crofer 22 APU, Crofer 22 Н и E-Brite [0] стали и сплавы.

Таблица 1. Значения констант скорости окисления исследованных образцов

	1 (непокрытая сталь)	2	3	4	5
δ_{Co}/δ_{Mn} , мкм	-	3,0/1,0	3,0/1,5	1,0/0,5	1,5/0,5
k_p , г ² ·см ⁻⁴ ·с ⁻¹	$9,74 \cdot 10^{-13}$	$4,37 \cdot 10^{-13}$	$2,87 \cdot 10^{-13}$	$1,59 \cdot 10^{-13}$	$2,76 \cdot 10^{-13}$

Электрическое сопротивление, измеренное четырехзондовым методом, включает сопротивление как покрытия, так и стали интерконнектора. Поскольку электрическое сопротивление стали пренебрежимо мало по сравнению с покрытием, измеренное электрическое сопротивление образцов относили к покрытию. Удельное сопротивление образца стали с покрытием ($\delta_{Co}/\delta_{Mn} = 1,5/0,5$ мкм) измеряли при температуре 850 °С, что соответствует средней температуре эксплуатации ТОТЭ.

На рисунке 2б представлена зависимость электросопротивления образца стали 08X17Т с покрытием от продолжительности выдержки. Как видно, удельное сопротивление образца несколько увеличивается с $3,36 \cdot 10^{-3}$ до $3,50 \cdot 10^{-3}$ Ом·см², что можно объяснить огрублением микроструктуры покрытия, приводящим к ухудшению электрического контакта [0]. Сопоставимые значения удельного электросопротивления были получены для аналогичных покрытий, нанесенных на хромистые стали и сплавы E-Brite [0], AISI 430 [0], Crofer 22 APU [0] и никелевые сплавы 33НК и 47НД [0].

Таким образом, метод послойного электроосаждения никеля, кобальта и марганца позволяет получать термостойкие покрытия, имеющие значительно меньшее удельное электрическое сопротивление, чем верхний предел удельного сопротивления интерконнекторов 0,1 Ом·см². Наилучшие защитные свойства продемонстрировало покрытие с соотношением электроосаждаемых слоев кобальта и марганца $\delta_{Co}/\delta_{Mn} = 1,5/0,5$ мкм

Согласно полученным результатам, промышленная сталь 08X17Т с защитным покрытием Ni-Co-Mn имеет перспективы для применения в качестве металлического интерконнектора для твердооксидных топливных элементов.

Список литературы

1. Mah J.C.W., Muchtar A., Somalu M.R., Ghazali M.J. Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: A Review on Protective Coating and Deposition Techniques // Int. J. Hydrogen Energy 2017. Vol. 42, 9219–9229.
2. Bianco M., Ouweltjes J.P., Van herle J. Degradation Analysis of Commercial Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells in Stacks Operated up to 18000 Hours. Int. J. Hydrogen Energy 2019. Vol. 44, 31406–31422.
3. Ebrahimifar H., Zandrahimi M. Mn Coating on AISI 430 Ferritic Stainless Steel by Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications // Solid State Ion. 2011. Vol. 183, 71–79.
4. Ananyev M.V. et al. Protective Coatings La-Mn-Cu-O for Stainless-Steel Interconnector 08X17T for SOFC, Obtained by the Electrocrystallization Method from Non-Aqueous Solutions // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2018. Vol. 59, № 1. P. 102–110.
5. Pinto R., Carmezim M.J., Montemor M.F. Electrodeposition and Isothermal Aging of Co and Mn Layers on Stainless Steel for Interconnectors: Initial Stages of Spinel Phase Formation // J. Power Sources 2014. Vol. 255, P. 251–259.
6. Стали и сплавы для высоких температур:

Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 1, Маслеников С.Б., Масленкова Е.А. – М.: Металлургия, 1991, 383 с.

7. Bushuev, A, El'kin, O, Tolstobrov, I, Chetvertnykh, Y, Bobro, M, Saetova, N, Kuzmin, A. Development of SOFC Interconnects Based on Industrial Steels with Oxide Coating // *Energies* 2023. Vol. 16, 1237.

8. Eremin V.A., Solodyankin A.A., Belyakov S.A., Khodimchuk A.V., Farlenkov A.S., Krainova D.A., Saetova N.S., Kuzmin A.V., Artamonov A.S., Steinberger-Wilckens R., et al. Formation of Conductive Oxide Scale on 33NK and 47ND Interconnector Alloys for Solid Oxide Fuel Cells // *Energies* 2019. Vol. 12, 4795.

9. ГОСТ 6130-71. Металлы. Методы определения жаростойкости

10. Zhang Y., Javed A., Zhou M. et al. Fabrication of Mn-Co Spinel Coatings on Crofer 22 APU Stainless Steel by Electrophoretic Deposition for Interconnect Applications in Solid Oxide Fuel Cells // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2014. Vol. 11, P. 332–341.

11. Ebrahimifar, H., Zandrahimi, M. Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications. // *Oxid Met* 2015. Vol. 84, P. 129–149.

12. Shong W.-J., Liu C.-K., Kao W.-X. et al. High Temperature (800 °C) Oxidation of AISI 441 Stainless Steel with Mn-Co Contact Layers for SOFC Stacks // *Int. J. Hydrogen Energy* 2022. Vol. 47, P. 6811–6826.

13. Froitzheim J., Canovic S., Nikumaa M. et al. Long Term Study of Cr Evaporation and High Temperature Corrosion Behaviour of Co Coated Ferritic Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects // *J. Power Sources* 2012. Vol. 220, P. 217–227.

14. Palcut M., Mikkelsen L., Neufeld K. et al. Efficient Dual Layer Interconnect Coating for High Temperature Electrochemical Devices // *Int. J. Hydrogen Energy* 2012. Vol. 37, P. 14501–14510.

15. Kurokawa H. Oxidation Behavior of Fe–16Cr Alloy Interconnect for SOFC under Hydrogen Potential Gradient // *Solid State Ion.* 2004. Vol. 168, P. 13–21.

16. Yang Z., Xia G., Li X., Stevenson J. (Mn,Co)₃O₄ Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications // *Int. J. Hydrogen Energy* 2007. Vol. 32, P. 3648–3654.

17. Shao Y., Guo P.Y., Sun H. et al. Structure and Properties of Composite Ni–Co–Mn Coatings on Metal Interconnects by Electrodeposition // *J. Alloy. Compd.* 2019. Vol. 811, 152006.

УДК 667.6

Глазов П.М., Василенко О.А., Нестерова А.Г.

Разработка состава силикатного связующего на основе диэтилового эфира адипиновой кислоты для цинксиликатного антикоррозионного покрытия

Глазов Павел Михайлович - аспирант; pglazov97@mail.ru.

Василенко Оксана Анатольевна - к.т.н., доцент кафедры; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Нестерова Алевтина Германовна - к.х.н., доцент кафедры; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена разработка состава цинксиликатного антикоррозионного двухкомпонентного покрытия на основе диэтилового эфира адипиновой кислоты. В процессе исследования определено воздействие диэтилового эфира адипиновой кислоты на физико-химические свойства антикоррозионного покрытия и влияние добавок на силикатный модуль. Отработаны различные способы нанесения покрытия и получены сравнительные данные с обычным цинксиликатным покрытием. Определено влияние диэтилового эфира адипиновой кислоты на время высыхания покрытия и условную вязкость. Представлены графические зависимости титриметрического анализа для образцов силикатного связующего. Подготовлены экспериментальные образцы на стальных пластинах (марка стали Ст3), описана технология подготовки и нанесения покрытия. Результаты на экспериментальных образцах исследованы на электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quatro C с детектором вторичных электронов. Проведен сравнительный анализ результатов и эффективность использования диэтилового эфира адипиновой кислоты при синтезе силикатного связующего для антикоррозионного цинксиликатного покрытия.

Ключевые слова: защита от коррозии; цинковые покрытия; цинксиликатное покрытие; пластификаторы; диэтиловый эфир адипиновой кислоты; силикатный модуль; электронная микроскопия.

Development of the composition of a silicate binder based on adipic acid diethyl ether for a zinc silicate anticorrosive coating

Glazov P.M.¹, Vasilenko O.A.¹, Nesterova A.G.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the development of the composition of a zinc silicate anticorrosive two-component coating based on adipic acid diethyl ether. In the course of the study, the effect of adipic acid diethyl ether on the physico-chemical properties of the anticorrosive coating and the effect of additives on the silicate module were determined. Various coating methods have been worked out and comparative data with conventional zinc silicate coating have been obtained. The effect of adipic acid diethyl ether on the drying time of the coating and the conditional viscosity was determined. Graphical dependences of titrimetric analysis for silicate binder samples are presented. Experimental samples have been prepared on steel plates (steel grade St3), the technology of preparation and coating is described. The results of the experimental samples were studied using a Thermo Fisher Scientific Quatro C electron microscope with a secondary electron detector. A comparative analysis of the results and the effectiveness of the use of adipic acid diethyl ether in the synthesis of silicate binder for anticorrosive zinc silicate coating is carried out.

Keywords: corrosion protection; zinc coatings; zinc silicate coating; plasticizers; adipic acid diethyl ether; silicate module; electron microscopy.

Введение

Цинксиликатные антикоррозионные покрытия представляют из себя двухкомпонентную систему, состоящую из твердой фазы мелкодисперсного цинкового порошка и высокомодульного силикатного связующего.

Силикатное связующее синтезируется на основе высокодисперсного оксида кремния с определенным значением площади удельной поверхности и гидроксидов щелочных металлов особой химической чистоты.

Данные покрытия зарекомендовали себя в нефтегазовой отрасли, где успешно применяются для защиты от подземной коррозии трубопроводов в различных системах покрытий в качестве грунтовочного слоя [1].

Процессы оптимизации и модификации при синтезе неорганического связующего необходимы для улучшения физико-химических свойств

покрытия, повышения силикатного модуля, сокращения времени высыхания и межслойной сушки.

Пластификаторы являются добавками, которые используются для улучшения физико-химических свойств лакокрасочных систем и комплексных покрытий.

В данной работе рассмотрена возможность модификации силикатного связующего для антикоррозионного покрытия, с помощью пластификаторов на основе диэтилового эфира адипиновой кислоты (ДЭАК) [2].

Экспериментальная часть

1. Определение силикатного модуля

На рис. 1 представлены графики зависимостей изменения объема титранта (1Н HCl) при прямом и косвенном титровании для определяемых образцов. Для расчета использовали не менее трех сходящихся

значений при прямом и косвенном титровании. По данным титриметрического анализа рассчитывали значение силикатного модуля для исследуемых образцов (табл. 1).

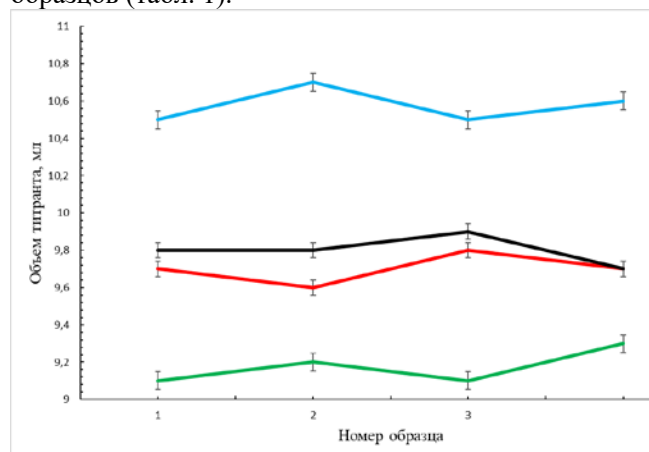


Рис.1. Результаты титрования силикатного связующего и силикатного связующего с ДЭАК. 1 - Силикатное связующее (косвенное титрование), 2 - Силикатное связующее (прямое титрование), 3 - Силикатное связующее с ДЭАК (косвенное титрование), 4 - Силикатное связующее с ДЭАК (прямое титрование)

Согласно расчётным данным, приведённым в табл.1. значения силикатного модуля для силикатного связующего и модифицированного силикатного связующего практически одинаковы и находятся в пределах значения 5, при этом для модифицированного силикатного связующего процентное содержание оксида кремния и величина щёлочности в процентах ниже, а плотность чуть выше по сравнению со значениями этих параметров для силикатного связующего.

2. Приготовление цинксиликатного покрытия

Экспериментально установлено, что использование эфира адипиновой кислоты свыше 0,5% по массе при синтезировании продукта, приводит к гелеобразованию силикатного связующего и к его сверхвязким значениям. Процесс идёт по механизму разрушения двойных связей в диэтиловом эфире адипиновой кислоты (ДЭАК) и присоединения атома кремния с валентностью IV [3].

3. Подготовка стальных пластин перед нанесением цинксиликатного покрытия

На рис.2 представлен внешний вид пластины после дробеструйной очистки (а) и фотография, полученная с помощью микроскопа Микромед-МС (4x) (б).

Таблица 1. Значения силикатного модуля для силикатного связующего и силикатного связующего с ДЭАК

Образец	Содержание SiO ₂ , %	Щёлочность, %	Плотность, г/см ³	Масса навески, г	Коэффициент соотношения молекулярных масс SiO ₂ к Me ₂ O	Коэффициент разбавления	Силикатный модуль
Силикатное связующее	18,5	5,7	1,180	20	1,567	1,875	5,1
Силикатное связующее с ДЭАК	17,1	5,4	1,185	20	1,567	1,875	5

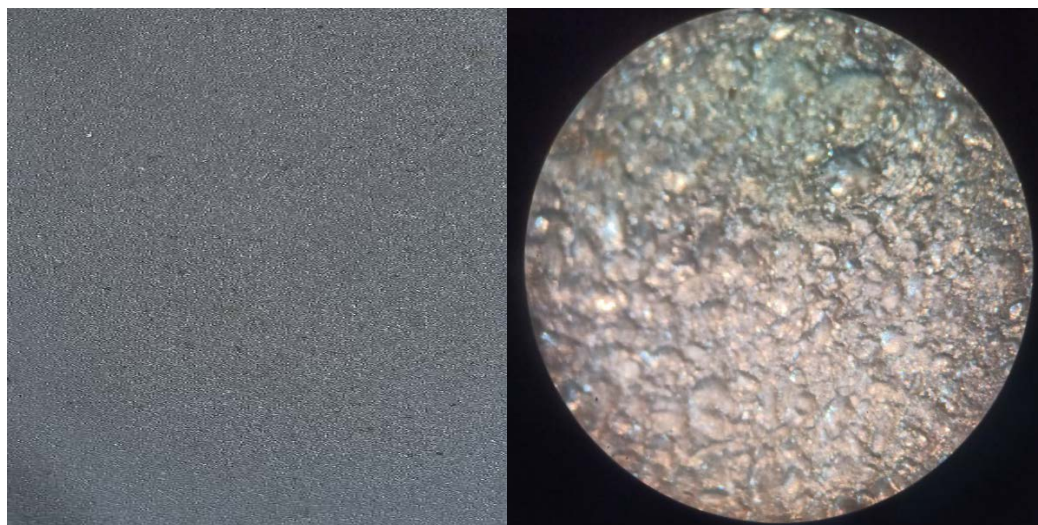


Рис.2. Внешний вид пластины после дробеструйной очистки (а) и фотография, полученная с помощью микроскопа Микромед-МС (4x) (б).

4. Нанесение цинксиликатного покрытия на стальную подложку

Для исследования свойств модифицированного силикатного покрытия приготовили 3 образца, характеристика которых представлена в табл. 2:

- Образец № 1. Обычное цинксиликатное покрытие толщиной 100 мкм, нанесенное за 2 прохода с промежуточной сушкой до степени 3 по ГОСТ 19007-73.

- Образец № 2. Обычное цинксиликатное покрытие толщиной 100 мкм, нанесенное за 5 проходов с промежуточной сушкой до степени 3 по ГОСТ 19007-73.

- Образец № 3. Цинксиликатное покрытие с ДЭАК толщиной 100 мкм, нанесенное за 2 прохода с промежуточной сушкой до степени 3 по ГОСТ 19007-73.

Рельеф поверхности покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Thermo Fisher Scientific Quattro S с детектором вторичных электронов). Фотографии были получены при напряжении для разгона луча электронов 10 кВ в глубоком вакууме. На рис. 3, рис. 4 и рис. 5 представлены изображения поверхности образцов № 1, № 2 и № 3.

Таблица 2. Характеристика образцов

№ образца	Условная вязкость по ГОСТ 9070-75, с	Межслойное время высыхания, мин	Толщина покрытия, мкм	Степень шероховатости образца, мкм
Образец № 1	16	18	100	88
Образец № 2	16	12	100	82
Образец № 3	18	5	100	85

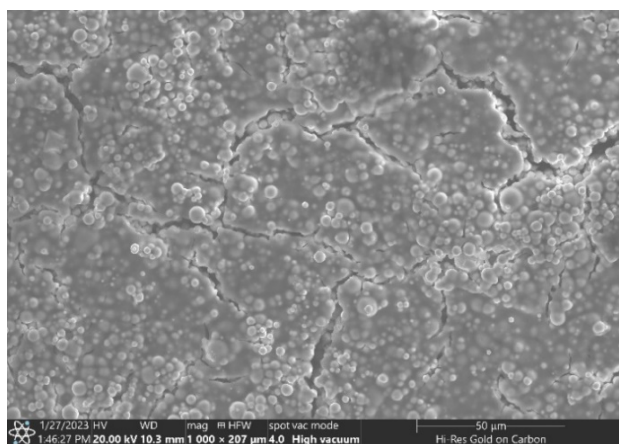


Рис.3. Изображение поверхности образца № 1 на электронном микроскопе Thermo Scientific Quattro S; разрешение x1000

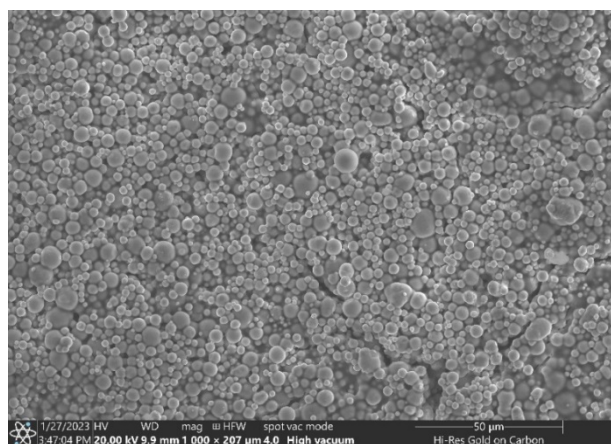


Рис.5. Изображение поверхности образца № 3 на электронном микроскопе Thermo Scientific Quattro S; разрешение x1000

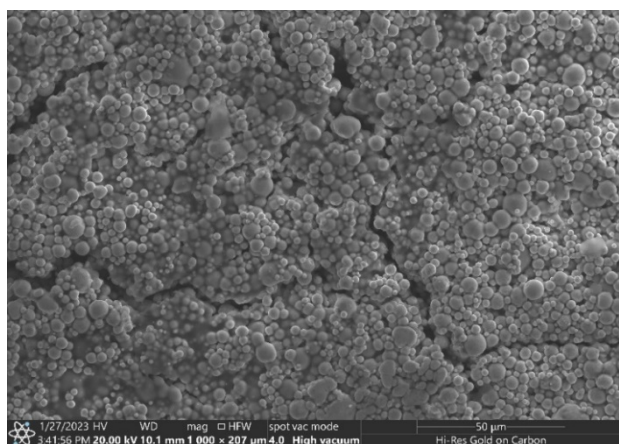


Рис.4. Изображение поверхности образца № 2 на электронном микроскопе Thermo Scientific Quattro S; разрешение x1000

На образцах № 1 и № 2 с обычным цинксиликатным покрытием визуально определяется наличие дефектов покрытия на молекулярном уровне. При нанесении больших слоёв покрытия на образце № 1 (свыше 50 мкм за проход) определяется наличие большого количества трещин, низкое образование молекул цинксиликата, соответственно, ухудшение свойств адгезии покрытия с подложкой металла.

На образце № 2 при нанесении грунтовочных слоёв обычного цинксиликатного покрытия (20-30 мкм за проход) и необходимой промежуточной межслойной сушке - наличие дефектов покрытия визуально определяется меньше, но они присутствуют. При увеличении количества проходов повышается число молекул цинксиликата, но при этом молекулы имеют разупорядоченную структуру и разные размеры. Многие молекулы слипаются в большие агломераты.

На образце № 3 цинксиликатного покрытия с ДЭАК видна упорядоченная структура покрытия и минимальные отклонения в размерах молекул

цинксиликата. Визуально не определяется нарушение сплошности покрытия, оно однородно по всей площади исследования. Использование ДЭАК в силикатном связующем приводит к образованию равномерного и сплошного профиля покрытия на подложке металла, снижает количество дефектов на поверхности и образует упорядоченную молекулярную структуру [4].

Заключение

Использование ДЭАК при синтезе силикатного связующего не оказывает влияние на значение силикатного модуля, а лишь пропорционально снижает процент щелочности и кремнезема в системе.

При введении в силикатную систему более 0,5% ДЭАК наблюдается сильное гелеобразование продукта и большие значения вязкости. Это приводит к невозможности эксплуатации и подготовки покрытия к нанесению.

При нанесении цинксиликатного покрытия, содержащим ДЭАК, наблюдается сокращение времени высыхания до степени 3 по ГОСТ 19007-73 (табл. 3). Процесс испарения воды с неорганического покрытия усиливается. Подобный эффект наблюдается и при нанесении многослойных систем. Это может объясняться наличием новых химических связей при синтезе силикатного связующего с ДЭАК, которые способствуют увеличению скорости испарения молекул воды с поверхности покрытия.

Покрытие после полной полимеризации сохраняет свою сплошность по всей площади стальной поверхности, имеет однородную структуру. Не наблюдается наличие шагреня или образования

кратеров, или иных видов дефектов покрытия. Цинксиликатная система сохраняет свою матовость. Полученные изображения на электронном микроскопе Thermo Scientific Quattro С визуально показывают увеличение однородности и сплошности покрытия при использовании ДЭАК в силикатном связующем (рис. 5). При этом процентное содержание цинкового компонента по массе было неизменно для всех образцов. Силикатное связующее с ДЭАК имеет равномерный профиль покрытия с четкой и упорядоченной структурой молекул цинксиликата.

Список литературы

- 1.Медведев М. С. Современные способы защиты металла от коррозии //Эпоха науки. – 2019. – №. 20. – С. 176-179.
- 2.Baima J. et al. Optimization of anticorrosive zinc coatings: tuning the adhesion of Zinc/Silica contact by interfacial ternary oxide formation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Т. 124. – №. 17. – С. 9337-9344.
- 3.Казаков М. С., Гришина А. С. Оценка эффективности метода гальванического цинкования для антикоррозионной защиты монтажных сварных швов строительных конструкций //Construction and Geotechnics. – 2022. – Т. 13. – №. 3. – С. 63-71.
- 4.Анализ антикоррозионных свойств цинксодержащих лакокрасочных покрытий / В. А. Ашуйко [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января - 12 февраля 2022 г. - Минск: БГТУ, 2022. – С. 211-215.

УДК 620.197.3

Горностаева Г.Е., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И.

Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в растворах сульфата аммония

Горностаева Галина Евгеньевна, аспирант, младший научный сотрудник научно-образовательного комплекса, e-mail: 444658703z@gmail.com;

Редькина Галина Владимировна, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов;

Кузнецов Юрий Игоревич, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

На основе смеси аминоспиртов и органических кислот разработан эффективный ингибитор коррозии (ДСМК) низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах $(NH_4)_2SO_4$. Подобраны оптимальные с точки зрения противокоррозионной защиты концентрации смешанного ингибитора в 10 и 40 мас.% растворах $(NH_4)_2SO_4$. Показана возможность повышения эффективности ингибитора ДСМК и/или уменьшения его защитной концентрации в 40% растворе $(NH_4)_2SO_4$ подщелачиванием с помощью гидроксида калия.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, коррозия, жидкие минеральные удобрения, сульфат аммония, ингибиторы коррозии.

Corrosion inhibition of mild steel in ammonium sulfate solutions

Gornostaeva G.E., Redkina G.V., Kuznetsov Yu. I.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Based on a mixture of amino alcohols and organic acids an effective corrosion inhibitor (GSMCh) of St3 mild steel in $(NH_4)_2SO_4$ solution was developed. The optimal concentrations of mixed inhibitor in 10 and 40 wt.% $(NH_4)_2SO_4$ solutions from the point of view of corrosion protection were selected. The possibility of increasing the effectiveness of GSMCh inhibitor and/or reducing its protective concentration in 40% $(NH_4)_2SO_4$ solution by alkalizing with potassium hydroxide was shown.

Keywords: mild steel, corrosion, liquid mineral fertilizers, ammonium sulfate, corrosion inhibitors.

Минеральное питание растений является одним из основных факторов для целенаправленного управления их ростом и развитием [1]. Основные требования, предъявляемые к минеральным удобрениям, следующие: высокая концентрация питательных веществ, внесение необходимых микро- и макроэлементов за один прием, равномерное распределение по обрабатываемой площади [1, 2]. Применение твердых минеральных удобрений не обеспечивает равномерного поступления их в почву, что приводит к перерасходу удобрений, снижению урожая и загрязнению окружающей среды [2]. Этому недостатка лишены жидкие минеральные удобрения (ЖМУ), эффективность которых подтверждена многолетним научным и практическим опытом в сельском хозяйстве [2].

Одним из самых известных и давно используемых азотных минеральных удобрений является сульфат аммония [1, 3]. Растворы $(NH_4)_2SO_4$ являются коррозионно-агрессивными средами для углеродистых сталей, особенно при повышении температуры [3-6]. Высокая коррозионность растворов $(NH_4)_2SO_4$ обуславливает необходимость разработки способов и средств антикоррозионной защиты оборудования, используемого при производстве, транспортировке, хранении и внесении этого ЖМУ в почву. Одним из наиболее универсальных и экономичных способов антикоррозионной защиты металлов является использование ингибиторов

коррозии (ИК) [7]. Вместе с тем данных по ингибированию коррозии сталей в растворах $(NH_4)_2SO_4$ очень мало. В связи с этим целью работы являлось исследование возможности ингибирования коррозии стали Ст3 композицией нетоксичных для растений и почвенных микроорганизмов аминоспиртов и органических кислот (ингибитор ДСМК) в растворах $(NH_4)_2SO_4$ в трех областях (в объеме жидкости, в насыщенных парах над раствором, при частичном погружении металла в раствор, т.е. по ватерлинии).

Исследования проводили гравиметрическим и электрохимическими (поляризационным потенциодинамическим и хронопотенциометрическим) методами на низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах $(NH_4)_2SO_4$ с концентрацией 10 (наиболее коррозионный раствор по результатам работы [6]) и 40 мас.% (соответствует известному ЖМУ марки 8-0-0-9S или NS 8:9) при 20 °C и различной продолжительности контакта металла с раствором (140, 700 и 1000 ч).

Хронопотенциометрические измерения показывают, что во всех исследуемых электролитах значение потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$) уменьшается со временем и достигает почти постоянного значения через ≈ 30 мин. Добавка ДСМК приводит к облагораживанию $E_{кор}$ стали, тем сильнее, чем выше концентрация ИК ($C_{ик}$) в растворе, что может свидетельствовать о повышении

термодинамической стабильности стали. В 40% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащем 1% ДСМК, спустя 120 мин $E_{\text{кор}}$ увеличился на 0,31 В. В более коррозивном 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для аналогичного изменения $E_{\text{кор}}$ (0,30 В) требуется в 2 раза большая $C_{\text{ик}}$. Необходимо отметить, что ДСМК повышает pH растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что может являться одной из причин его защитного действия по отношению к стали. Так, увеличение pH 40% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до 8,76 (уровень pH при ведении 2% ДСМК) добавками NH_4OH и KOH приводит к такому же увеличению $E_{\text{кор}}$ стали. В 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ только подщелачивание с помощью NH_4OH вызывало значительное облагораживание $E_{\text{кор}}$.

Аналогичные закономерности наблюдались и при изучении влияния добавок ИК на скорости парциальных электродных реакций на стали в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Результаты потенциодинамических поляризационных измерений показали, что в присутствии ингибитора ДСМК наблюдается значительное увеличение анодной поляризации стального электрода. При этом наибольшее снижение скорости анодной реакции происходит при $C_{\text{ик}} = 2\%$ в 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и

при $C_{\text{ик}} = 1\%$ в 40% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Подщелачивание 40% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ как с помощью NH_4OH , так и с помощью KOH , приводит к такому же торможению анодного процесса, как и в присутствии ИК. В то же время в 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ лишь добавка NH_4OH обеспечивала значительное увеличение поляризуемости анодной реакции.

Коррозионные испытания показали, что добавление 1% ингибитора ДСМК в наиболее коррозивный 10% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эффективно замедляет коррозию стали Ст3: $Z = 64,5-82,0\%$ при полном погружении образцов (в зависимости от продолжительности контакта металла с коррозионной средой), $Z = 63,3-81,4\%$ при погружении наполовину и практически полностью подавляет коррозию в парогазовой фазе над раствором ($Z = 83,3-94,4\%$) (Таблица 1). Эта $C_{\text{ик}}$, по-видимому, является оптимальной, поскольку ее уменьшение до 0,5% или увеличение до 2% снижает эффективность этого ИК. Подщелачивание 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до pH 8,76 добавками NH_4OH и KOH при 140 ч контакта металла с электролитом не оказывает такого же защитного действия, как ИК, при любом типе погружения.

Таблица 1. Скорость коррозии стали Ст3 в 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащем добавки ингибитора ДСМК, NH_4OH , KOH , в зависимости от продолжительности контакта металла с коррозионной средой и типа его погружения

Состав раствора	Тип погружения образцов	П (мм/год) // Z (%)		
		140 ч	700 ч	1000 ч
без ИК (pH 5,02)	Полностью	0,21 // -	0,150 // -	0,122 // -
	Наполовину	0,20 // -	0,191 // -	0,194 // -
	Над раствором	0,009 // -	0,003 // -	0,003 // -
0,5% ДСМК (pH 8,26)	Полностью	0,052 // 75,2	0,028 // 81,3	0,027 // 77,8
	Наполовину	0,086 // 59,1	0,067 // 64,9	0,12 // 38,1
	Над раствором	0,003 // 66,7	0,0001 // 96,7	0,0002 // 93,3
1,0% ДСМК (pH 8,59)	Полностью	0,043 // 79,5	0,027 // 82,0	0,043 // 64,5
	Наполовину	0,039 // 81,4	0,07 // 63,3	0,039 // 80,5
	Над раствором	0,0005 // 94,4	0,0003 // 90,0	0,0005 // 83,3
2,0% ДСМК (pH 8,76)	Полностью	0,068 // 67,6	0,07 // 53,3	0,07 // 63,9
	Наполовину	0,054 // 73,0	0,011 // 94,2	0,012 // 93,8
	Над раствором	0,0004 // 96,0	0 // 100	0 // 100
0,2% NH_4OH (pH 8,76)	Полностью	0,097 // 53,8	-	-
	Наполовину	0,078 // 61,0	-	-
	Над раствором	0,0005 // 96,7	-	-
0,55% KOH (pH 8,76)	Полностью	0,084 // 60,0	-	-
	Наполовину	0,07 // 65,0	-	-
	Над раствором	0,0005 // 94,4	-	-

При увеличении концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до 40% для значительного снижения скорости коррозии низкоуглеродистой стали достаточно уже 0,5% ингибитора ДСМК: Z составил 95,5-84,8% при полном погружении образцов в раствор, 96,7-99,7% при погружении наполовину и 96,1-100% в парогазовой фазе над раствором (Таблица 2). Увеличение концентрации ДСМК до 1% обеспечивает практически полное подавление коррозии стали ($Z = 86,6-100\%$) в трех исследованных

областях в течение 1000 ч ее контакта с коррозионной средой. Подщелачивание 40% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до pH 8,76 добавкой NH_4OH ингибирует коррозию стали в объеме раствора и по ватерлинии, однако спустя 140 ч испытаний Z не превышает $74,7 \pm 0,1\%$ как при полном, так и при частичном погружении образцов, в парогазовой фазе $Z = 97,7\%$. Добавление KOH эффективно снижает скорость коррозии стали при полном погружении образцов, погружении наполовину и в парогазовой фазе (Z составил 97,3,

93,2 и 95,8%, соответственно) только в первые 140 ч испытаний. При увеличении продолжительности коррозионных испытаний до 700 ч добавка КОН стимулирует коррозию стали в объеме раствора и по ватерлинии. Тем не менее, подщелачивание раствора может оказать положительное влияние на действие разработанного ИК, например, еще больше повысить его эффективность или снизить защитную $S_{ик}$. Действительно, как показывают результаты коррозионных испытаний, введение в 40% раствор

$(NH_4)_2SO_4$ 0,5% ДСМК с одновременным увеличением pH до 8,76 (добавкой 0,23% КОН) полностью подавляет коррозию стали Ст3 во всех трех исследованных областях в течение длительного времени, 1000 ч ($Z = 99,3-100\%$). Даже снижение концентрации ДСМК вдвое, до 0,25%, (при подщелачивании с помощью 0,5% КОН до pH 8,76) Z составил 99,3-100% во всех исследованных областях независимо от продолжительности испытаний.

Таблица 2. Скорости коррозии стали Ст3 в 40% растворе $(NH_4)_2SO_4$, содержащем добавки ингибитора ДСМК, NH_4OH , КОН и их композиции, в зависимости от продолжительности контакта металла с коррозионной средой и типа его погружения

Состав раствора	Тип погружения образцов	П (мм/год) // Z (%)		
		140 ч	700 ч	1000 ч
без ИК (pH 4,88)	Полностью	0,155 // -	0,026 // -	0,029 // -
	Наполовину	0,122 // -	0,069 // -	0,046 // -
	Над раствором	0,013 // -	0,006 // -	0,003 // -
0,5% ДСМК (pH 8,17)	Полностью	0,007 // 95,5	0,004 // 84,8	0,004 // 86,2
	Наполовину	0,004 // 96,7	0,0003 // 99,5	0,0002 // 99,7
	Над раствором	0 // 100	0,0001 // 96,1	0,0002 // 99,3
1,0% ДСМК (pH 8,66)	Полностью	0,0003 // 99,8	0,0006 // 97,7	0,0002 // 99,3
	Наполовину	0,0003 // 99,8	0,0004 // 99,4	0,0004 // 86,6
	Над раствором	0,0 // 100	0,0001 // 98,3	0 // 100
1,12% КОН (pH 8,76)	Полностью	0,0042 // 97,3	0,055 // -112	-
	Наполовину	0,0084 // 93,2	0,157 // -128	-
	Над раствором	0,0006 // 95,6	0,0002 // 96,7	-
0,31% NH_4OH (pH 8,76)	Полностью	0,039 // 74,8	-	-
	Наполовину	0,031 // 74,6	-	-
	Над раствором	0,0003 // 97,7	-	-
0,5% ДСМК+0,23% КОН (pH 8,76)	Полностью	0 // 100	0 // 100	0,0002 // 99,3
	Наполовину	0 // 100	0 // 100	0,0001 // 99,8
	Над раствором	0 // 100	0 // 100	0 // 100
0,25% ДСМК +0,5% КОН (pH 8,76)	Полностью	0 // 100	0 // 100	0,0002 // 99,3
	Наполовину	0 // 100	0 // 100	0,0001 // 99,8
	Над раствором	0 // 100	0 // 100	0 // 100

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный номер НИОКРТ: 122011300078-1).

Список литературы

1. Ягодин Б. А., Жуков Ю. П., Кобзаренко В. И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. – 584 с.
2. Mozheiko F. F., Potkina T. N., Goncharik I. I. Effect of inhibitors on corrosion resistance of carbon steel in suspended liquid combined fertilizer // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. Vol. 81. № 9. P. 1705-1709.
3. Fachikov L., Ionova D., Tzaneva B. Corrosion of low-carbon steels in aqueous solutions of ammonium sulfate mineral fertilizer // Journal of the University of

Chemical Technology and Metallurgy. 2006. Vol. 41. № 1. P. 21-24.

4. Пахомов В. С. Коррозия металлов и сплавов: справочник: в 2 кн // Кн. – 2013. – №. 2. – 544 с.

5. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств: Справочное пособие. Изд. 2-е пер. и доп. М.: Химия, 1967. – 816 с.

6. Gornostaeva G. E., Redkina G. V., Kuznetsov Y. I. Corrosion of mild steel and protection against it in environments of a liquid mineral fertilizer–ammonium sulphate // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. Vol. 11. №. 4. P. 1802-1818.

7. Kuznetsov Y. I., Thomas J. G. N. Organic inhibitors of corrosion of metals. – Springer Science & Business Media.

УДК 620.193.82

Гузенков С.А., Твердынин Н.М., Шарифуллина Л.Р., Гузенкова А.С.

Коррозия стали 45 в биологически активной среде

Гузенков Сергей Александрович – к.т.н., старший преподаватель кафедры химии и материаловедения s.guzenkov@amchs.ru ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России им. генерал-лейтенанта Д.И. Михайлика (Химки)» РФ, Московская обл., г.о. Химки, г. Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская, стр. 1А
Твердынин Николай Михайлович – д.ф.н., к.т.н., профессор кафедры химии и материаловедения ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России им. генерал-лейтенанта Д.И. Михайлика (Химки)» РФ, Московская обл., г.о. Химки, г. Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская, стр. 1А
Шарифуллина Лилия Ринатовна –к.х.н., зав.кафедрой кафедры химии и материаловедения ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России им. генерал-лейтенанта Д.И. Михайлика (Химки)» РФ, Московская обл., г.о. Химки, г. Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская, стр. 1А
Гузенкова Александра Сергеевна- к.т.н., доцент департамента электронной инженерии Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20

*В статье представлены результаты исследования скорости и характера коррозии 45 в средах продуктов разложения растительного происхождения. Установлено значительное увеличение скорости коррозии в присутствии грибов *Aspergillus niger* по сравнению со скоростью коррозии в смеси грибковых культур и контрольного образца.*

Ключевые слова: коррозия, сталь 45, биокоррозия, микробная коррозия

Corrosion of steel 45 in a biologically active medium

Guzenkov S.A.¹, Tverdnyin N.M.¹, Sharifullina L.R.,¹ Guzenkova A.S.²

¹ Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Moscow Region

² HSE University, Moscow

*The article presents the results of a study of the rate and nature of corrosion 45 in the environment of decomposition products of plant origin. A significant increase in the corrosion rate in the presence of *Aspergillus niger* fungi was found compared to the corrosion rate in a mixture of fungal cultures and a control sample.*

Keywords: corrosion, steel 45, biocorrosion, microbial corrosion

Целью работы является исследование влияния биологически активной среды (БАС) на скорость и характер коррозии стали 45.

Актуальность изучения микробиологической коррозии связана с тем, что микроорганизмы своим присутствием (прямо или косвенно) усиливают скорость коррозии металла, кроме того, высокая коррозионная стойкость материалов в агрессивных неорганических средах не может служить гарантией их стойкости в биологически активных средах [1-4,10]

Биокоррозионное разрушение металлов, микробная коррозия наносят ущерб продукции различных отраслей промышленности: авиационной, пищевой, нефте- и газодобывающей, а также системам водоснабжения, водоохлаждения и оборота, средствам связи.

В топливных баках самолетов могут присутствовать различные виды микроорганизмов, наибольшую опасность представляют мицелиальные грибы, которые редуцируют активную среду, способствующую повышению разности потенциалов между отдельными структурными элементами металлической поверхности и активизируя тем самым коррозионный процесс. [2,9]. Установлено, что в результате развития микромицетов происходит засорение топливных систем, что ведет к выходу из строя авиационных двигателей и возникновению ЧС.

Микроскопические грибы – причина разрушения материалов, в том числе лакокрасочных и полимерных материалов [6,7]. Обладая ферментными системами, микромицеты устойчивы к абиотическим факторам воздействия внешней среды и выделяют при росте на материалах продукты жизнедеятельности. В литературе отмечаются случаи микробиологических повреждений радиоэлектронной аппаратуры [9].

Но, главным образом, биокоррозионное разрушение металлов наносит ущерб трубопроводному транспорту, нефте- и газодобывающей промышленности [1,5,13].

Согласно литературным данным влияние микроорганизмов на изменение параметров коррозионной среды вызывает около 20% всех повреждений, связанных с коррозионными процессами. При добыче и транспортировке нефти этот показатель возрастает до 50% для подземных металлоконструкций и даже до 80% для нефтепромыслового оборудования [1-6].

Аварии на трубопроводах нередко ведут к ЧС и финансовым потерям. Одна из наиболее известных аварий, которая произошла вследствие микробиологической коррозии - разрыв Трансаляскинского трубопровода в 2006 г. В результате аварии в окружающую среду попало около 1 млн л нефтепродуктов, штраф компании-оператору составил 25 млн. долл [1].

Очевидно, что для эффективного управления надежностью и целостностью трубопроводных систем необходимо изучение и прогнозирование механизмов биокоррозии и микробной коррозии.

Последствия выхода из строя труб ведут к ЧС, серьезным угрозам безопасности населения, загрязнению окружающей среды, производственным потерям, дорогостоящему ремонту.

Коррозионное разрушение подземных труб и сооружений часто считают зависящим от физико-химических и электрохимических процессов [7-9], эксплуатационных нагрузок, металлургической наследственности материала [7,8]. Микробиологический вклад в коррозионное разрушение подземных трубопроводов совместно с перечисленными процессами не всегда учитывается [7,12].

Одной из главных причин создания коррозионно-активной среды при биокоррозии является микологическая, Она связана с такими типичными представителями грибов, вызывающих биокоррозию в различных климатических зонах, как грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium* и др.

Биокоррозия металлов под действием грибов процесс многостадийный [10]. Процесс развития микологической коррозии можно представить следующим образом: первая стадия - образование микроколоний, их рост, появление метаболитических продуктов и локальное накопление электролитов с избыточным содержанием водородных ионов; вторая стадия - появление электрохимических элементов на поверхности металла; третья стадия - возникновение катодной (анодной) деполяризации в результате захвата протонов (электронов) грибами и продуктами их жизнедеятельности. Биокоррозия, вызываемая мицелиальными грибами, имеет характерные признаки и особенности [10-13]. Мицелиальные грибы не содержат хлорофилла, питаются гетеротрофным способом, т. е. потребляют углерод из готовых органических соединений. На поверхности незагрязненного металла, не контактирующего с органическими веществами, грибы не развиваются.

Кислотообразующая способность грибов зависит от их вида. К сильным кислотообразователям относятся грибы рода *Aspergillus* и др. [10,11,13]. Реакции, идущие с освобождением энергии, ведут к образованию метаболитов. Последние интенсифицируют коррозионные процессы, так как содержат различные органические кислоты.

Поставленная цель работы решалась определением количественных показателей протекания коррозии стали 45, сравнением скорости протекания коррозии с контрольным образцом без биологического фактора, исследованием электрохимических характеристик и водородного показателя коррозионной среды.

Динамика коррозионного процесса представлена путем исследования состояния поверхности стали 45

через определенные промежутки времени с начала экспозиции в изучаемых БАС (табл.). Как следует из данных таблицы, наиболее активным коррозионным агентом исследуемого металла являются микровицеты *Aspergillus niger*.

В качестве объекта исследования использовали сталь 45 ГОСТ 1050-2013 с химическим составом (% массовая доля), Fe- ~97; С 0,42 - 0,5; Si 0,17 - 0,37; Mn- 0,5 - 0,8; Ni- до 0,25; S- до 0,04; P- до 0,035; Cr- до 0,25; Cu- до 0,25; As- до 0,08.

Предварительно шлифованные образцы из стали 45 размерами 50x20x2мм помещали в эксикаторы с культурами грибов (рис.1,2). Нижнюю часть эксикаторов заполняли водопроводной водой – по 300мл. Питательную среду для грибковых культур отделяли от воды керамической перегородкой с отверстиями.

Исследования проводили в двух эксикаторах: в первый помещали предварительно выращенную в питательной среде культуру *Aspergillus niger* (далее в тексте А.п.) (рис.3), во второй-смесь культур *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium* и др.

Образцы закрепляли на тонких деревянных стержнях диаметром 2 мм для исключения прямого контакта образцов с грибковой культурой и между ними через водную ванну (рис.1,2).

Для определения скорости коррозии образцы до и после эксперимента взвешивали на аналитических весах METTLER AE-50 с приборной погрешностью 0,001г.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \cdot \frac{r}{M^2 \cdot \text{ч}}$$

Результаты биокоррозионных испытаний рассчитывали как среднее арифметическое значение для трех параллельных измерений.

В эксикаторы помещали лабораторные термометры и сравнивали с температурой помещения.

В ходе исследования производили снятие показаний термометров и значения рН в отобранных пробах воды и фотографировали поверхность образцов через 36 ч и 288 ч.

рН растворов измеряли с помощью стеклянного и хлорид-серебряного электродов, подключенных к рН-метру – иономеру «Эконикс-эксперт 002».

Электропроводимость водной среды измеряли с помощью кондуктометра «Эконикс-эксперт 001» до и после эксперимента.

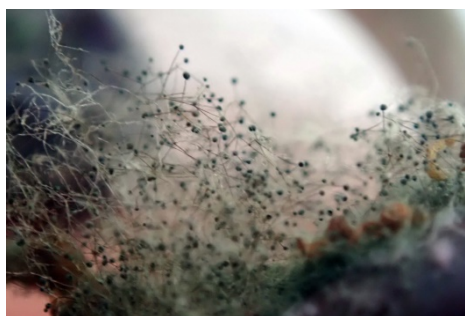
После окончания эксперимента изучили состояние поверхности с помощью микроскопа Saikе Digital и провели взвешивание образцов после удаления продуктов коррозии, удаление производили при помощи ластика с последующей промывкой водопроводной и дистиллированной водой и сушкой.



(а)

(б)

Рис. 1 Внутренний объём (а) и внешний (б) вид эксикатора



x1



x25

Рис.2 Внешний вид развивающихся колоний *Aspergillus niger* при разном увеличении

Экспериментальные данные коррозионных испытаний стали 45 после 288 ч приведены в таблице. Как видно из таблицы и гистограммы (рис. 4) скорость коррозии в присутствии А.п. примерно в 3 раза выше, чем в смеси грибов. Характерные признаки коррозионного поражения поверхности образцов появились через сутки после начала эксперимента (рис.3)

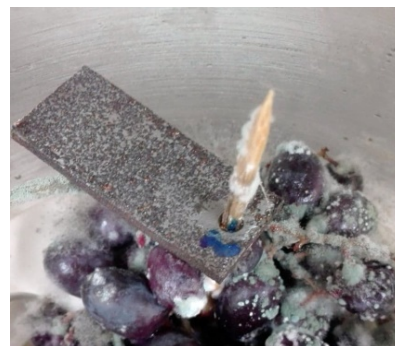


Рис.3 Образец после 36 ч испытаний в присутствии А.п.

Таблица 1. Скорость коррозии стали 45 и характеристики коррозионной среды

Коррозионная среда	$\Delta m_{\text{ср}}$ г	$K_m, \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$	pH*	pH**	κ^* , мСм/см	κ^{**} , мСм/см
Контр.обр	0,012	0,002	5,5	5,5	0,620	0,620
<i>Aspergillus</i>	0,123	0,181	5,5	3,7	0,620	0,657
Смесь грибов	0,036	0,053	5,5	5,0	0,620	0,625

* значение до эксперимента, ** значение после эксперимента

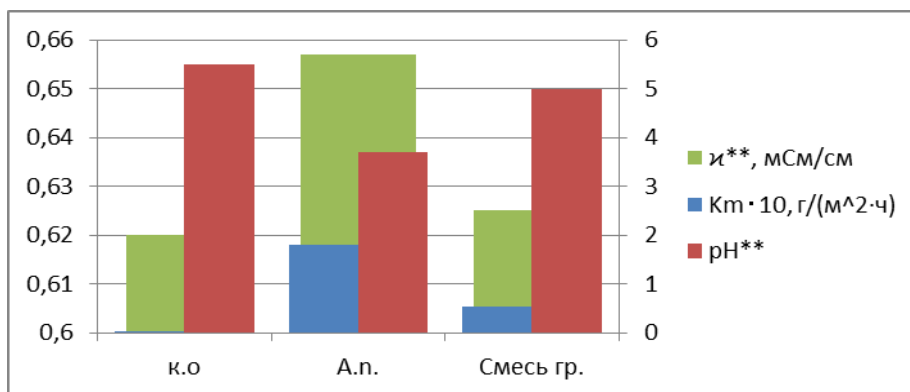


Рис.4 Скорость коррозии образцов K_m , $\frac{г}{м^2 \cdot ч}$, pH^{**}, электропроводимость k^{**} , мСм/см в различных БАС (после 288ч)

Сравнивая результаты эксперимента с результатами контрольного образца можно видеть, что в присутствии грибов наблюдается значительное увеличение скорости коррозии.

В контрольном образце скорость коррозии составляет $K_m=0,002 \frac{г}{м^2 \cdot ч}$, в образцах со смесью грибов и А.п. $0,053 \frac{г}{м^2 \cdot ч}$ и $0,181 \frac{г}{м^2 \cdot ч}$ соответственно, что на 1-2 порядка превышает значение контрольного образца.

Очевидно, что присутствие БАС значительно увеличивает скорость коррозии, и в соответствии с современными представлениями связано с появлением коррозионно-активных продуктов метаболизма грибов.

Следует отметить, что в подавляющем большинстве продуктами метаболизма являются органические кислоты, и следует ожидать, что концентрация ионов водорода и продуктов диссоциации таких кислот должны изменяться.

Действительно, как следует из данных таблицы водородный показатель pH снижается с 5,5 до 5,0 в смеси грибов, а в эксикаторе с А.п. с 5,5 до 3,7. Это означает, что в более кислых растворах может происходить коррозия с водородной деполяризацией, которая протекает с более высокой скоростью по сравнению с менее подкисленными растворами [8].

Кроме того, результаты измерений электропроводимости показывают существенное увеличение ее значений с 0,620 до 0,657 мСм/см в присутствии А.п. Это свидетельствует о том, что в водном растворе скорее всего значительно возрастает концентрация ионов водорода. По-видимому, наряду с продуктами метаболизма в раствор переходят катионы металлов Fe и легирующих элементов, которые подвергаются гидролизу, вызывая подкисление среды.

Полученные данные показывают, что наиболее резкое снижение pH происходит в среде с А.п., что объясняет более высокое значение скорости коррозии.

Характер коррозии свидетельствует о том, что поверхность стали поражена участками с равномерным и язвенным протеканием процесса коррозии. В смеси грибов наблюдаются мелкие глобулярные наросты менее 0,5мм (рис.5), в

окружении А.п.наблюдаются сферические наросты более крупного размера до 3мм (рис.6,7).

Следует отметить, что интенсивная коррозия сопровождается выделением тепла. Действительно, в ходе эксперимента отмечено, хотя и незначительное, примерно 0,5- 1⁰С повышение температуры, что свидетельствует о протекании не только электрохимических, но и химических реакций в БАС.

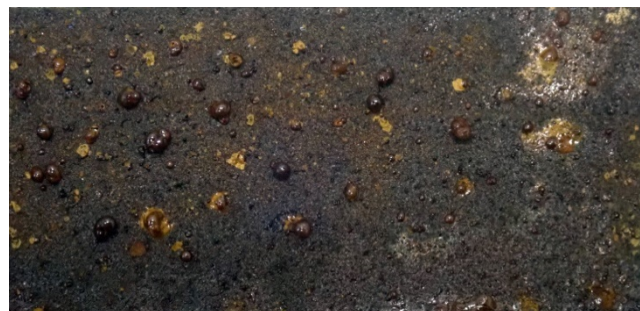


Рис.5 Поверхность образца после 288 ч испытаний в смеси грибов

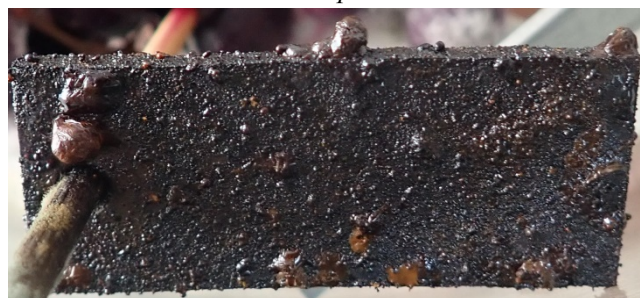


Рис.6 Поверхность образца после 288 ч испытаний в присутствии А.п

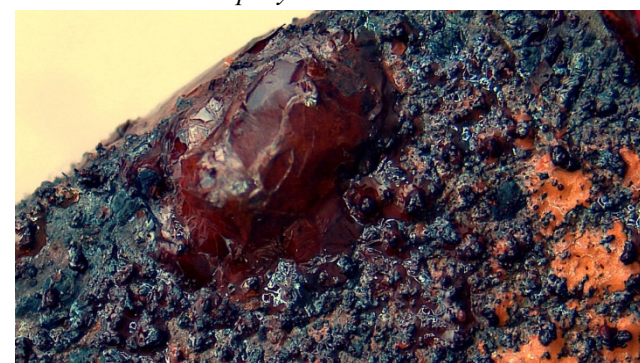


Рис.7 Сферический нарост на образце после 288 ч испытаний в присутствии А.п, увеличение x 25

Выводы

1. Установлено значительное увеличение скорости коррозии в присутствии *Aspergillus niger* по сравнению с её значением в смеси грибковых культур и контрольного образца.

2. На поверхности образцов обнаружено присутствие глобулярных образований крупного размера на поверхности исследуемой стали в среде А.п.

3. В ходе биокоррозии происходит снижение рН раствора и возможно изменение механизма деполяризации от смешанного к коррозии с водородной деполяризацией, что выражается в ускорении коррозионного процесса.

4. Отмечено увеличение электропроводимости, обусловленное переходом ионов водорода в раствор и катионов железа и легирующих элементов, гидролиз которых вызывает подкисление раствора.

Полученные результаты позволяют расширить представления о природе воздействия микробиологических сред на конструкционные материалы, разработать эффективные методы защиты от этого вида разрушения, и могут быть полезны для анализа причин разрушения трубопроводов и резервуаров, контактирующих с технологическими жидкостями.

Список литературы

1. Микробиологические аспекты коррозионного разрушения подземных трубопроводов Р.В. Кашковский, Н.С. Хохлачев «Повышение надежности магистральных газопроводов, подверженных коррозионному растрескиванию под напряжением» // Научно-технический сборник Вести газовой науки № 1 (50) / 2022 (DOI: [10.1007/978-3-642-80017-7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-80017-7))

2. Кондратюк Т. А., Харкевич Е. С., Захарченко В. А., Наконечная Л. Т., Рой А. А., Жданова Н.Н., Пашкевич Р.Е. Биоповреждение авиационного топлива ТС-1 микроскопическими грибами // Микология и фитопатология. Т. 41. - 2007. - №5. - С. 442-448.

3. Semenov, S. A. Biodegradation and durability of materials under the action of microorganism / S. A.

Semenov, K. Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov. – Utrecht : VSP International Science Publishers, 2003, – 199 p.

4. Герасименко, А. А. Защита машин от биоповреждений / А. А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1984. – 111 с.

5. Иванова М.В. Научная конференция Международного газового союза IGRC-2014 / Иванова М.В., Солодов Ю.Д., Зайнуллин А.Ф. и др. // Газовая промышленность. – 2014. – № 12 (715). – С. 78–79.

6. Аникина, Н.А. Исследование устойчивости к действию микроскопических грибов лакокрасочных материалов, используемых в строительстве, приборостроении и машиностроении / Н.А. Аникина, В.Ф. Смирнов, Д.В. Кряжев, О.Н. Смирнова, Е.А. Захарова, Е.Н. Григорьева // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2014 – № 2 (1). – С. 100–105.

7. Семёнов С.А., Иванов С.С. Адсорбционное понижение прочности полиметилметакрилата в биологически активных средах. // Материаловедение, 1998, №11, с. 15-18.

8. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов М.: Альянс, 2006. - 472 с.

9. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. I. / Под ред. А.А. Герасименко. - М.: Машиностроение, 1987. - 688 с.

10. Герасименко А. А. Микромицетная коррозия металлов. 1. Идентификация. Культивирование микромицетов, коррозионные гравиметрические исследования // Защита металлов. - 1998. - №2. - С.192-207.

11. Заикина Н.А., Дуганова Н.В. Образование органических кислот грибами, выделенными с образцов, пораженных биокоррозией. // Микология и фитопатология. Т.9, №4. 1975. с.303

12. Панова О.А., Великанова Л. Л., Тимонин В.А. Коррозия металлов, вызываемая микроскопическими грибами. // Микология и фитопатология. Т.16, №6. 1982. с.514

13. Imo, E. O., Orji, J. C., Nweke, C. O Influence of *Aspergillus fumigatus* on corrosion behaviour of mild steel and aluminium // IJAMBR 6 (2018) 61-69

УДК 620.197.2

Желудкова Е.А., Феденева Е.М., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А.

Самозалечивание церий-лантансодержащих защитных покрытий на гальванически оцинкованной сталиЖелудкова Екатерина Александровна – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, ilyakhinaa@mail.ru;

Феденева Евгения Максимовна – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович – к.т.н., ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., 9.

Для протекания процесса самозалечивания царапин необходимо достаточное количество церия в рабочем церий-лантансодержащем растворе и покрытии. У покрытий, сформированных в растворе с концентрацией церия 2 г/л, подтвердилась способность к самозалечиванию, но выражена она слабее. В статье представлены результаты исследований самозалечивающей способности церий-лантансодержащих покрытий, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX) до и после погружения на 24 часа в агрессивный 0,003М раствор NaCl.

Ключевые слова: защита от коррозии, конверсионные покрытия, финишная обработка поверхности, бехроматная пассивация, редкоземельные металлы.

Self-healing of ceria-lanthanum-containing protective coatings on galvanically galvanized steel

Zheludkova E.A., Fedeneva E.M., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The process of self-healing of scratches requires a sufficient amount of cerium in the working cerium-lanthanum-containing solution and coating. The coatings formed in a solution with a cerium concentration of 2 g/L confirmed the ability to self-heal, but it was weaker. This paper presents the results of studies of the self-detectability of ceria-lanthanum-containing coatings obtained by scanning electron microscopy (Thermo Fisher Scientific Quattro C) and energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) before and after immersion for 24 hours in an aggressive 0.003M NaCl solution.

Key words: corrosion protection, conversion coatings, finishing surface treatment, chromate-free passivation, rare earth metals.

Введение

Самозалечивающая способность улучшает антикоррозионные свойства покрытий и увеличивает срок службы защищаемых материалов. Конверсионные покрытия относят к отдельному типу самовосстанавливающихся покрытий для защиты от коррозии. Общеизвестным и классическим примером таких покрытий являются хроматные на поверхности оцинкованной стали, способные ко вторичной пассивации. При появлении на хромированной поверхности влаги в виде тончайшей, невидимой невооруженным глазом пленки, которая частично вымывает шестивалентный хром из покрытия, расположенного вблизи царапин или рисок, после чего в пассивной пленке появляется весьма малое количество ионов Cr_2O_7 , но достаточное для того чтобы вновь запассивировать оголенные участки цинка. Соединения церия являются общепринятым ингибитором коррозии цветных металлов [1]. В предыдущих работах установлено, что церийсодержащие покрытия на поверхности гальванически оцинкованной стали, сформированные в растворе, содержащем 6,5 г/л ионов церия, также обладают способностью к самозалечиванию. Сеть царапин на церийсодержащем покрытии начинает

зарасти через 10 часов испытаний в 0,003М растворе NaCl. В образующемся в царапине покрытии часть церия (IV) переходит в церий (III) в соотношении $Ce^{3+}/Ce^{4+} = 1/4$ [2]. Для снижения пористости церийсодержащей пленки и увеличения ее защитной способности в рабочий раствор вводили 0,8-1,2 г/л La^{3+} при условии суммарной концентрации ионов редкоземельных металлов 3 г/л, что вдвое ниже изначальной. Целью работы являлось исследование самозалечивающей способности церий-лантансодержащих покрытий после введения ионов лантана в рабочий раствор и существенного снижения концентрации церия, как основного ингибитора коррозии и залечивающего агента.

Экспериментальная часть

С целью определения способности покрытий к самозалечиванию исследовали изменение внешнего вида и геометрических размеров царапин, а также элементного состава поверхности внутри нее с помощью сканирующей электронной микроскопии (Thermo Fisher Scientific Quattro C) до и после погружения в агрессивный 0,003М раствор NaCl на 24 часа. Фотографии получали при ускоряющем напряжении 10 кВ в высоком вакууме. Для определения элементного состава исследуемой области проводили энергодисперсионный

рентгеноспектральный микроанализ (EDX) в режиме высокого вакуума. Царапины на поверхность полированных образцов с покрытиями наносили на специальной установке лазерным наконечником.

Снижение концентрации церия в растворе пассивации до 3 г/л не повлияло на самозалечивающие свойства церийсодержащего покрытия. За 24 часа испытаний вся исходная царапина покрывается вновь образованным покрытием, продукты коррозии цинка в ней не проявляются. Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA, EDX) на количественном уровне –

относительный метод, однако нами установлено незначительное снижение массового содержания цинка после испытаний на самозалечивание с 86,4 до 75,1 %, а также некоторое увеличение церия с 7,8 до 12,3 %, что свидетельствует об образовании нового защитного покрытия. Причиной обнаружения церия и лантана внутри свежесформированной царапины является вдавливание внутрь борозды, оставленной острием лазерного наконечника, тонкого конверсионного покрытия на пластичной цинковой основе.

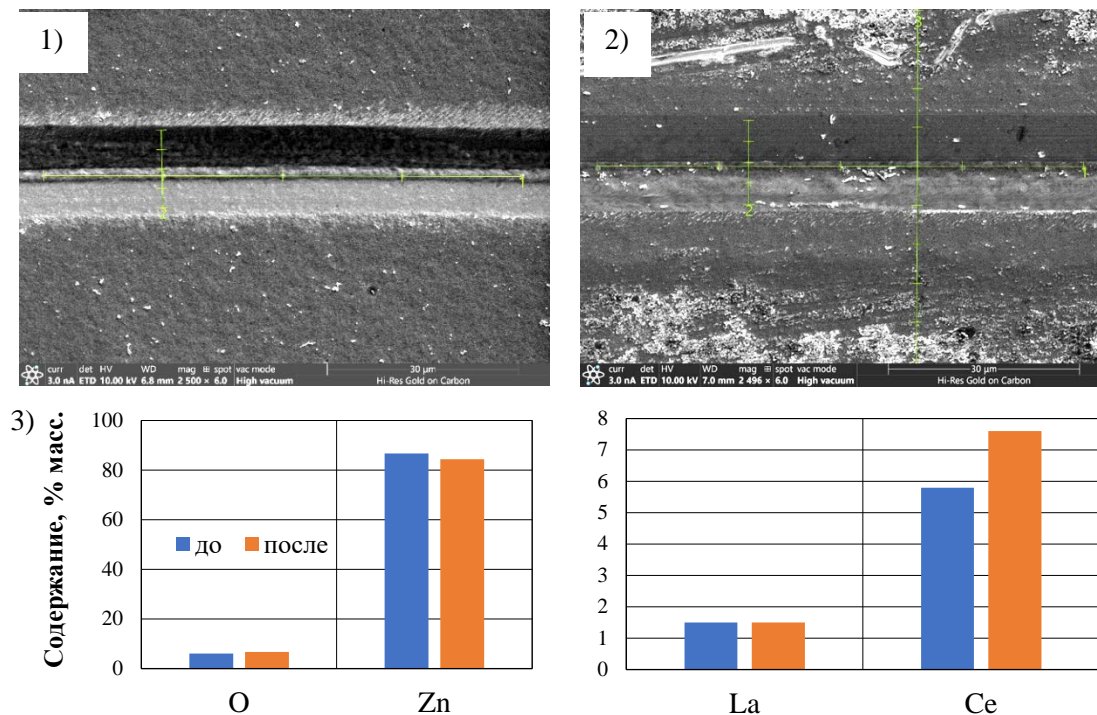
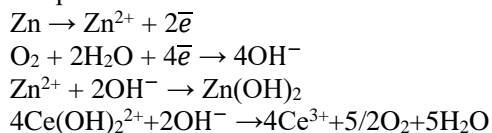


Рис.1. Результаты исследования церий-, лантансодержащих покрытий: 1- фотография царапины до испытаний; 2 - фотография царапины после 24 часов испытаний; 3 – PCMA микроанализ

Можно, предположить, что в случае церий-лантансодержащих покрытий при наличии влаги на оголенном участке протекают такие же реакции, как у церийсодержащих покрытий, так как именно церий является залечивающим агентом с двумя характерными валентными состояниями:



В церий-лантансодержащем растворе концентрация церия понижена: соотношение металлов Ce/La = 2/1 при условии суммарной их концентрации 3 г/л. У покрытий, сформированных в растворе с концентрацией церия 2 г/л, подтвердилась способность к самозалечиванию, но выражена она слабее. Некоторые места царапины заполнились продуктами коррозии до полного исчезновения следа. Рентгеноспектральный микроанализ вновь запассивированных участков показал сохранение

содержания цинка (до 86,7%; после 84,4 %) и лантана (до и после 1,5 %), а также незначительное увеличение церия с 5,8 до 7,6% (рис. 1).

Заключение

Для протекания процесса самозалечивания царапины необходимо достаточное количество церия в рабочем растворе и покрытии. При понижении его концентрации в рабочем растворе до 2 г/л наблюдаются частично зарастенные новым покрытием царапины.

Список литературы

1. Alicja Stankiewicz, Irena Szczygieł, Bogdan Szczygieł. Self-healing coatings in anti-corrosion applications // Journal of Materials Science. – 2013. No 48. P. 8041–8051.
2. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. // Коррозия: материалы, защита. – 2018. № 4. – С. 27-33.

УДК 628.483

Жуков А.П., Бардина О.И.

Проблемы защиты от коррозии в учебной и научной деятельности университета Менделеева (исторический очерк)

Жуков Александр Петрович, к.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии
Бардина Ольга Игоревна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: bardina.o.i@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В материале рассматриваются следующие вопросы: - исторические аспекты коррозии материалов (металлов и неметаллических конструкционных материалов); - защита от коррозии в учебных планах подготовки специалистов по химической технологии; - коррозия материалов как объект научных исследований в Университете Менделеева.

Ключевые слова: коррозия материалов, история коррозии металлов, защита от коррозии, Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева

Problems of corrosion protection in educational and scientific activities of mendeleev university (historical outline)

Zhukov A.P., Bardina O.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The following issues are considered in the material: - historical aspects of corrosion of materials (metals and non-metallic structural materials); - corrosion protection in the curricula for training specialists in chemical technology; - corrosion of materials as an object of scientific research at the Mendeleev University.

Keywords: corrosion of materials, history of corrosion of metals, corrosion protection, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Любая наука, как и любой университетский курс, обязательно включает в свое информационное поле, кроме обязательных положений: теоретические основы, практический опыт (аналитику практики), возможные междисциплинарные связи погружение (введение) в науку (учебную дисциплину), которое принято начинать с таких позиций:

- предыстория – включая первые сведения об объектах и явлениях данной науки. Сведения о пионерах (зачинателях) исследований;

- словарь данной науки (дисциплины) – его запасы и трансформация (развитие) во времени.

Предыстория проблемы восходит к прабиблейским временам, об этом должен быть отдельный разговор, отдельный поиск. Попытку дать оценку дефиниции «коррозия» применительно к металлам и эмоциональному влиянию термина для «юношей обдумывающих будущее» дал британский специалист Л.Л. Шрайер [1]: «Слово «коррозия» означает постепенное разрушение, распад, разъедание, и в течение многих лет предпринимались попытки найти новый, альтернативный термин, подразумевающий нечто более положительное и более привлекательный для молодого студента, имеющего склонность к техническим наукам».

В данном сообщении основная тема – учебные (академические) и научные проблемы, вопросы по защите (предупреждению) материалов (металлов) от коррозии, заботившие Менделеевцев иных поколений.

История Университета Менделеева достаточно четко показывает, что в решении этих проблем участвовало, в той или иной форме, большинство

подразделений (отделения, лаборатории, позже факультеты и кафедры).

Швецов Б.С. (1880-1992 гг.) (Технология силикатных материалов)

Ветеран МПУ Борис Швецов стоял у истоков решения проблемы защиты материалов от химической (газовой) коррозии (в нынешней терминологии) в кислородсодержащих средах при повышенных температурах. С начала занятий в МПХТИ им. Д.И. Менделеева профессор руководил лабораторией технологии силикатов, читал для студентов МПХТИ (МХТИ) и МВТУ курс «Огнеупорные материалы». Одновременно Борис Сергеевич организатор и первый руководитель Государственным экспериментальным институтом силикатов [2].

Дукельский М.П. (1875-1956 гг.) (Кожевенный факультет)

Курс «Химическое сопротивление материалов», т.е. исследовался феномен разрушения материалов как металлических, так и неметаллических, Марк Петрович организовал на кожевенном факультете (отделении). Была создана первая в Европе исследовательская и учебная лаборатория, где велась интенсивная работа по оценке химической стойкости структурных материалов. М.П. автор одного из первых учебников по данной проблеме «Химическое сопротивление материалов» (М., 1933 год). Ему принадлежит определение – «Коррозия – химический износ». В политической истории страны (СССР) известен по переписке с В.И. Лениным (о месте, роли интеллигенции в РСФСР) [3].

Дринберг А.Я. (1904-1957 гг.), Серб-Сербин П.В., Киселев В.С. (1881-1960 гг.) (Кафедра технологии лаков и красок)

Организована в рамках МХТИ в период реорганизации 1930 г. С первых дней организации кафедра ЛКП решает проблемы предупреждения материалов (и конструкционных, и функциональных) от коррозии. Разработки кафедры были востребованы в СССР и РФ различными отраслями экономики страны и были внедрены в серийное производство. Один из примеров работы кафедры в этой сфере – «Разработка и внедрение в производство раствора для фосфатирования стали» [4].

Лукьянов П.М. (1889-1975) (Кафедра технологии электрохимических производств)

В 1933 году – опытный инженер и педагог (испытанный наукой и властью) организовал кафедру «Технологии электрохимических производств» (по предложению Н.Ф. Юшкевича). Задачи, стоящие перед кафедрой безусловно более объемные нежели решение вопросов защиты от коррозии (металлов). Спецкурс «Металловедение и коррозия металлов» читал сам проф. Лукьянов. Первые научные исследования по коррозии были связаны с технологией цинкования стали. Следует вспомнить «славных имена» кафедры ТЭП – коррозионистов – Н.Т. Кудрявцева, Н.А. Изгарышева (приемника П.М.), выпускников – П.А. Акользина, Н.Г. Бахчисарайцыян, Н.П. Жука, Е.В. Конопасевич и др [4].

Первые исследовательские работы кафедры ТЭП по защите от коррозии связаны с организацией защиты покрытиями цинка [5]:

В.В. Белостоцкая, П.М. Лукьянов «Электролитическое цинкование листового железа в электролитах цинковых электролитных (авт.) заводов», 1940;

Н.Т. Кудрявцев, А.А. Никифорова. Электролитическое получение блестящих цинковых покрытий из кислых электролитов («Коррозия и борьба с ней», № 5-6, 1939);

Н.Т. Кудрявцев, А.А. Никифорова. Электролитическое цинкование из щелочных нецианистых цинковых электролитов («Коррозия и борьба с ней», № 2, 1940);

Н.Т. Кудрявцев. Сравнительная характеристика защитных свойств цинковых и кадмиевых покрытий. (Труды совещ. при НИТО металлургов, 1940).

Лукьянов П.М. (кафедра ОХТ – общей химической технологии) – организатор общеинженерного курса «Металловедение и коррозия металлов». Ученик П.М. профессор Малахов А.Ф. организовал учебную лабораторию и подготовил много учебников и пособий по курсу [5].

Горбачев С.В. (1899-1979) (Кафедра физической химии)

Известен работами по исследованию кинетических закономерностей электроосаждения покрытий (температурно-кинетический метод С.В. Горбачева изучения природы электрохимических реакций) [6].

Орлова Е.Ю. (1914-1999 гг.) (Кафедра химии и технологии органических соединений азота)

Информация из подписи под портретом профессора: «...работая в 2ДЛ-ОКБ как инженер-химик предложила новую антикоррозионную добавку для топлива ракеты ФАУ-2 (ракета Р-1, первый пуск – 10.10.1948 г – авт.)». Вариант подписи завизирован проф. Жилиным В.Ф. (из фондов Музея истории РХТУ им. Д.И. Менделеева). Другой информацией о работах по ингибированию на кафедре ХТОС авторы не располагают.

Петров Г.С. (1886-1957 гг.) (Кафедра технологии пластических масс)

Задачи защиты материалов от коррозии решались и решаются на этой спец-кафедре. Пример из 1930-х годов – работа Г.С. Петрова и А.П. Григорьева «Защита железа от коррозии лакокрасочными покрытиями».

Кафаров В.В. (1914 – 1995 гг.)

На кафедре процессов и аппаратов химической промышленности и кафедре кибернетики химико-технологических процессов решали вопросы по математическому моделированию процессов коррозии металлов.

Анализируя ситуацию с решением вопросов защиты от коррозии металлов в Университете Менделеева, можно отметить, что на всех технологических кафедрах эти вопросы были затронуты.

Список литературы

1. Коррозия. Под редакцией Шрайера Л.Л. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. С. 6.
2. Годы и люди: Сборник РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001, 232 с.
3. Будрейко Е.Н., Жуков А.П. Профессора Университета Менделеева: XX век. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. С. 150-152.
4. Научно-педагогические школы Менделеевского университета. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 401 с.
5. Жуков А.П., Бардина О.И. Работа МХТИ им. Д.И. Менделеева по предупреждению коррозии металлов // Исторический вестник РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2022. № 58 (2). С. 36-41.
6. Исследования в области электродных процессов: Юбилейный сборник научных трудов / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1999. 116 с.

УДК 628.147.22

Журинов М., Абильмагжанов А.З., Нефедов А.Н., Кензин Н.Р., Рыспаева М.Б.

Использование международных стандартов API по внедрению защиты оборудования от коррозии для нефтеперерабатывающих предприятий

Журинов Мурат, доктор химических наук, академик, президент Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор;

Абильмагжанов Арлан Зайнуталлаевич, кандидат химических наук, первый заместитель генерального директора;

Нефедов Александр Николаевич, кандидат химических наук, руководитель Центра компетенции по проблемам коррозии;

Кензин Наиль Рашидович, заместитель руководителя Центра компетенции по проблемам коррозии;

Рыспаева Марал Батырбекқызы, старший инженер отдела моделирования Центра компетенции по проблемам коррозии, e-mail: m.ryspayeva@ifce.kz

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г.Алматы, Республика Казахстан, 050010, Кунаева, д. 142.

Стандартизация процессов нефтепереработки предполагает внедрение лучших мировых практик, обеспечивающих высокое качество ведения процессов нефтепереработки и их безопасности. Среди них актуальной является проблема стандартизации описания механизмов деградации металла оборудования и мер его предупреждения применительно к практике работы НПЗ РК.

Ключевые слова: защита от коррозии, стандарты API, оценка рисков, нефтепереработка, механизмы деградации, контроль коррозии

The application of international API standards for the implementation of corrosion protection of equipment for oil refineries

Zhurynov M., Abilmagzhanov A.Z., Nefedov A.N., Kenzin N.R., Ryspayeva M.B.

«D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan

Standardization of oil refining processes involves implementation of the world's best practices providing high quality of processes and safety. And in fact, the problem of standardization of description equipment metals degradation mechanisms and measures to prevent it in a work of oil refineries of Republic of Kazakhstan.

Keywords: corrosion protection, API standards, risk evaluation, oil refineries, degradation mechanisms, corrosion control

На сегодняшний день одной из тенденций в нефтегазовой отрасли является использование международных стандартов, в частности стандартов API. Данные стандарты разработаны Американским институтом нефти (American Petroleum Institute) для унификации диагностики и защиты от коррозии оборудования согласно выявленным механизмам коррозии оборудования при переработке нефти.

Для выхода на зарубежные рынки требуется обеспечить качество ведения процесса нефтепереработки в части защиты от коррозии на соответствие стандартам API. Сертификация продукции и услуг по стандартам API — это начальный шаг отечественных компаний для налаживания партнёрских отношений с зарубежными компаниями в качестве потенциальных поставщиков продукции и услуг.

Для повышения безопасности, уменьшения рисков и контроля коррозионных процессов на установках нефтеперерабатывающих производств используется стандарт API 571 - Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. Стандарт API-571 описывает механизмы деградации, которые могут возникнуть на технологическом оборудовании в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Механизмов деградации в документе насчитывается около 70

типов. Описание каждого механизма включает список материалов, восприимчивых к этому виду разрушения, критические факторы, влияющие на скорость распространения этого вида повреждения, единицы оборудования, на которых встречается этот механизм повреждения, внешний вид и морфологию, а также меры для предотвращения распространения или смягчения последствий этого механизма.

Правильное понимание механизмов деградации металла необходимо для реализации API стандартов в таких областях как проведение инспекций (API 510, API 570, API 653), оценка рисков (API 580 и API 581) и оценка пригодности к эксплуатации (API 579).

С целью внедрения системы контроля коррозии оборудования, снижения интенсивности развития коррозии, повышения уровня безопасной эксплуатации технологических установок Казахских нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), а также минимизации экологических и экономических потерь на базе АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского» (г.Алматы, Казахстан) создан «Центр Компетенции по проблемам коррозии».

«Центр Компетенции по проблемам коррозии» получил лицензионное соглашение на использование стандарта API571 и для уменьшения рисков выхода из строя технологического оборудования установок на

Казахстанских НПЗ разрабатывает паспорта контроля коррозии согласно этому стандарту. Паспорта контроля коррозии включают в себя:

1. Разделение на контуры коррозии в соответствии с технологическими параметрами, материальным исполнением оборудования НПЗ.
2. Определение механизмов деградации.
3. Рекомендации по уменьшению скорости коррозии металлического оборудования, рекомендации по технологическому ведению процесса (окна целостности оборудования), замене материального исполнения и использования защитных покрытий.
4. Рекомендации по мониторингу коррозионной активности технологических сред с использованием купонов, датчиков контроля скорости коррозии, внешних ультразвуковых датчиков толщинометрии.
5. Результаты моделирования эффективности работы теплообменников, реакторов, колонн и других элементов технологических установок, оптимизации конструкции оборудования, сырьевых и тепловых потоков, моделирование коррозионно-эрозионных процессов.
6. Рекомендации по геометрии трубопроводов для уменьшения степени коррозионного и эрозионного износа.
7. Создание цифровых двойников различного оборудования и узлов установок.

На рис. 1 показана часть технологической схемы НПЗ с цветовым разделением на контуры коррозии согласно соответствующим механизмам деградации. Перед разработкой паспортов контроля коррозии проводятся анализ причин возникновения аварийных ситуаций, связанных с коррозионным износом оборудования, интервью со специалистами нефтеперерабатывающих предприятий, технический аудит по коррозии и осмотр оборудования при остановочном ремонте. Отбираются пробы коррозионных отложений со стенок аппаратов и в собственной аккредитованной лаборатории проводится их физико-химический анализ, что особенно важно для определения механизмов коррозионной деградации металла согласно стандарта API 571.

Ежегодно проводится работа по разработке новых и обновлению существующих паспортов контроля коррозии. Использование стандарта API 571 в качестве «общего языка» между специалистами отечественных НПЗ и «Центра Компетенции по проблемам коррозии» с западными специалистами позволит быстро и объективно решать вопросы по возникающим проблемам по снижению коррозионного износа технологического оборудования, оценивать эффективность предлагаемых решений и успешно перейти на 3-х летний межремонтный период Казахстанских НПЗ.

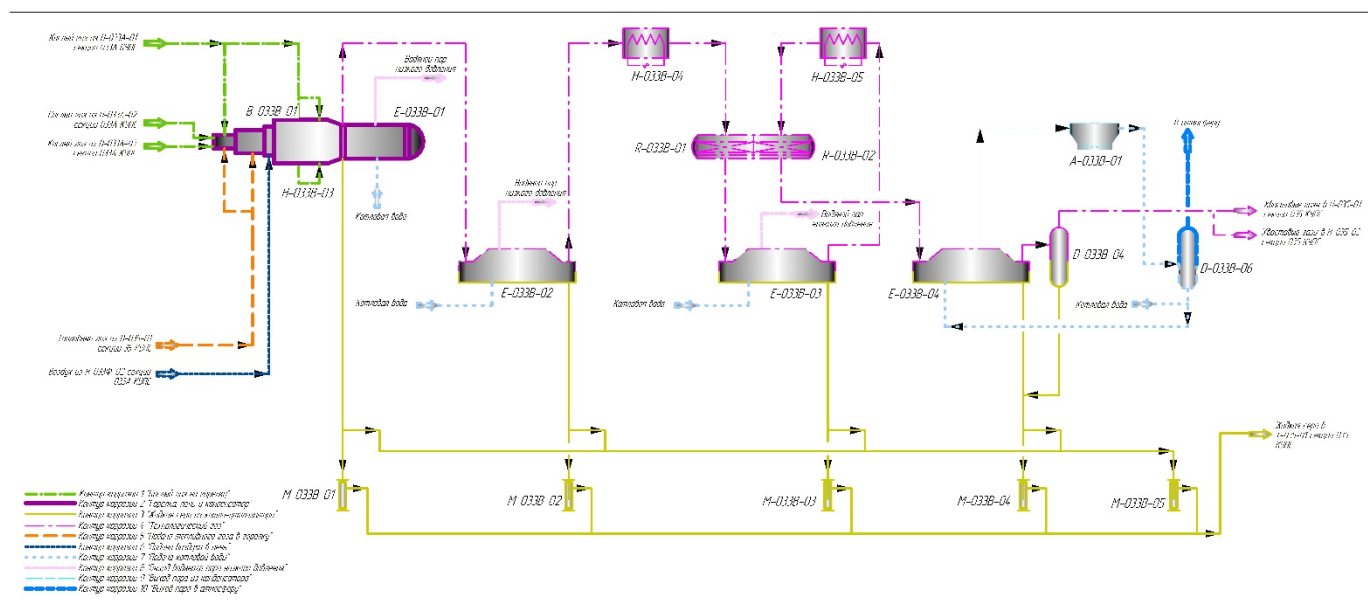


Рис. 1. Часть технологической схемы НПЗ с цветовым разделением на контуры коррозии согласно соответствующим механизмам деградации

УДК 620.193.47

Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Жиркова Ю.В.

Исследование защитной эффективности консервационных масляных составов, модифицированных коллоидной формой графита

Зарапина Ирина Вячеславовна – к.х.н., доцент кафедры; irina-zarapina@mail.ru

Осетров Александр Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры;

Жиркова Юлия Владимировна – магистрант,

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,

Россия, Тамбов, 392000, ул. Советская, д. 106/5, помещение 2.

В статье рассмотрено получение консервационных защитных композиций на основе отработанного моторного масла, модифицированных коллоидными формами графита и триэтаноломином, исследованы их физико-химические характеристики. Изучено поглощение воды консервационными антикоррозионными композициями. Защитный эффект торможения массопереноса воды в присутствии добавки возрастает и незначительно изменяется в течение всего времени экспозиции.

Ключевые слова: отработанное моторное масло, коллоидный графит, триэтаноламин.

Investigation of the protective effectiveness of conservation oil compositions modified with the colloidal form of graphite

Zarapina I.V., Osetrov A.Yu., Zhirkova Yu.V.

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

The article considers the production of conservation protective compositions based on used motor oil modified with colloidal forms of graphite and triethanolamine, and their physicochemical characteristics are studied. The absorption of water by conservation anticorrosion compositions has been studied. The protective effect of inhibition of water mass transfer in the presence of the additive increases and changes slightly during the entire exposure time.

Key words: waste motor oil, colloidal graphite, triethanolamine.

Введение

В настоящее время, исходя из дороговизны коррозионностойких металлических материалов, существенные противокоррозионные решения на стадиях проектирования и строительства минимальны. Поэтому противокоррозионные мероприятия проводят, главным образом, на стадии эксплуатации, для чего используют самые разнообразные консервационные материалы [1 - 3].

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью рационального использования и хранения металлических изделий.

Проблема разработки и использования неметаллических антикоррозионных покрытий остается чрезвычайно острой. В значительной мере это касается и защитных составов на масляной основе с собственной нишей использования, весьма эффективных в условиях проведения мероприятий, связанных с временной антикоррозионной защитой техники и запасных частей, в том числе при ее хранении на открытой площадке и под навесом и в неотопляемом помещении.

Составы на масляной основе позволяют технологично и своевременно проводить переконсервацию и расконсервацию оборудования, что часто бывает невозможно при использовании большинства других неметаллических защитных материалов, например, лакокрасочных.

Цель данной работы заключается в определении некоторых физико-химических характеристик масляных покрытий, модифицированных коллоидными формами графита (КГ), а также в исследовании массопереноса воды через их барьерную плёнку.

Для достижения этой цели были поставлены задачи:

1. Разработка рецептур антикоррозионных масляных покрытий
2. Получение не склонного к высыханию противокоррозионного состава для защиты стальных изделий, содержащего доступные компоненты и эффективные активные добавки.
3. Определение некоторых физико-химических параметров полученной композиции.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были предложены противокоррозионные композиции, содержащие в качестве растворителя-основы регенерированное отработанное моторное масло (ММО) и 1,0 масс. % модифицирующей добавки. В качестве этого компонента использовали суспензию КГ (0,001 ... 0,03 масс. %) в триэтаноломине. Под коллоидным графитом в данном случае понимаются структуры с количеством графеновых слоев не более 100. Средний латеральный размер частиц, приведенный к сферическому, составляет 50 мкм. Процесс получения в упрощенном виде состоит из интеркаляции ионов в межслойное пространство графита и непосредственно расщепления материала. Приготовление указанных композиций осуществлялось с помощью гомогенизатора.

ММО было получено сливом непосредственно из картера двигателя трактора через 500 мото-часов работы. В таблице 1 приведены физико-химические характеристики ММО.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ММО

Показатель	ММО
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	100
Массовая доля воды, %, не более	2
Содержание механических примесей, масс. %	1
Щелочное число мг КОН/г	1,85
Кислотное число мг КОН/г	0,4

Указанные консервационные составы предлагается применять для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии при консервации техники, в том числе при ее хранении на открытой площадке и под навесом, а также запасных частей, например, в неотапливаемом помещении.

Плотность составленных масляных композиций определяли ареометром типа АН. Кинематическую вязкость консервационных составов (ν , мм²/с) определяли с помощью вискозиметра типа ВПЖ. Составленные масляные композиции протекали через капилляр под действием силы тяжести. Время ее

истечения фиксировали и, зная определенный объем, рассчитывали вязкость при заданной температуре.

Оценка толщины нанесенных защитных пленок, формирующихся на металлической поверхности в изотермических условиях, проводилась следующим образом. Для нанесения покрытия изучаемых композиций образцы из стали Ст3 погружали в ванну с составом (комнатная температура) на 10 с, после чего они выдерживались в подвешенном состоянии на воздухе при комнатной температуре в течение суток для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки. Толщину покрытия h , мкм определяли по изменению массы в соответствии с формулой:

$$h = (m_1 - m_2)10^4 / \rho S,$$

где m_1 , m_2 – соответственно масса образца без покрытия и с покрытием, г;

ρ – плотность покрытия, г/см³;

S – поверхность образцов, см².

Некоторые характеристики полученных консервационных композиций представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики масляных композиций

Содержание КГ, масс. %	ρ , г/см ³ при 20 °С	ν , мм ² /с при 20 °С	h , мкм
0	0,860	23	12
0,01	0,919	25	16
0,02	0,920	25	16
0,03	0,916	24	15

Из таблицы 2 видно, что при введении активной добавки происходит незначительное увеличение плотности и вязкости полученных консервационных композиций. Таким образом, можно говорить о небольшой загущающей способности модифицирующей добавки. Причем она практически не зависит от соотношения компонентов – коллоидного графита и триэтанолamina. Также происходит незначительное увеличение толщины покрытия и, следовательно, увеличивается расход материала на единицу площади поверхности. Зависимость от концентрации коллоидного графита или триэтанолamina по-прежнему не наблюдается.

Вода является коррозионно-агрессивным агентом. Обычно она принимает непосредственное участие, как в анодной, так и в катодной сопряженных электродных реакциях коррозионного процесса. Известно, что под и над масляными пленками формируется полимолекулярный водный слой, толщина которого связана с относительной влажностью воздуха. Дело в том, что защитные масляные пленки легко проницаемы для кислорода, воды и других агрессивных компонентов воздуха. В связи с этим, необходимо было оценить количество влаги, проходящей через барьерный состав.

Кинетические зависимости массопереноса воды через полученные противокоррозионные композиции исследовали в герметичном эксикаторе с постоянной заданной относительной влажностью воздуха (H) 70 и

100 %, в течение 1 – 7 суток. Относительная влажность воздуха задавалась дистиллированной водой или насыщенными растворами солей NH₄Cl и KNO₃. В эксикаторы помещали пластиковые ячейки, содержащие в параллельных опытах 1,0 г влагопоглотителя (цеолит марки Na-X-B-2Г), закрытые притертыми перфорированными крышками. Сорбент представляет собой гранулы, диаметром (2 ± 0,6) мм. Цеолит предварительно прокачивали в муфельной печи при температуре 400 °С. На поверхность крышки наносили барьерный слой масла или масляной композиции, толщину которого (± 2 мкм) контролировали гравиметрически.

Учитывалось наличие в ячейках определенного количества влаги из воздуха до опыта, массу которой рассчитывали по формуле:

$$m = p_{\text{ист}} VM / RT,$$

где $p_{\text{ист}}$ – фактическое давление паров воды (Па) при температуре помещения T , К; V – объем ячейки, мл; M – молярная масса воды.

Эффект торможения массопереноса воды (Z , %) оценивали по выражению

$$Z, \% = (m_{o,i} - m_i) / m_{o,i} \cdot 100,$$

где $m_{o,i}$ и m_i – масса воды, поглощенная цеолитом за данный промежуток времени соответственно в отсутствии и присутствии барьерного слоя.

Было установлено, что исходное ММО, не содержащее активную добавку обладает значительной влагопроницаемостью. Введение

добавки, содержащей 0,01 масс. % КГ и 0,99 масс. % триэтаноламина, снижает величину водопоглощения в 1,1... 1,3 раза. Добавление 0,02 масс. % и 0,03 масс. % КГ не приводит к существенным изменениям величины влагопроницаемости. Вполне закономерно, что во всех рассмотренных случаях, масса

прошедшей через барьерный слой влаги возрастает с течением времени.

Были рассчитаны величины эффекта торможения массопереноса воды через барьерную пленку при различной продолжительности эксперимента τ , сут. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Эффект торможения массопереноса воды

τ , сут	Z без активной добавки	Z с 0,01 масс. % КГ	Z с 0,02 масс. % КГ	Z с 0,03 масс. % КГ
1	8,94	12,50	14,97	14,74
2	9,12	21,91	25,71	27,93
3	9,00	22,18	25,66	26,68
4	8,90	22,88	23,87	22,58
5	7,88	23,31	22,68	19,97
6	6,12	25,57	25,23	23,79
7	5,78	21,99	21,39	19,41

Заключение

Предполагается, что загущение масляной основы в присутствии активной добавки обусловлено образованием в композициях мицеллярной структуры. Повышение вязкости мицеллярных растворов, очевидно, происходит в результате агрегации мицелл. Кроме того, наличие атома азота и гидроксогруппы в молекуле триэтаноламина может привести к значительному упрочнению внутримицеллярных водородных связей. Возможно, образуются ассоциаты (димеры), которые и являются основой для образования пластинчатых мицелл.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что во всех случаях введение добавки приводит к увеличению эффекта торможения массопереноса. Максимальный рост Z (в 3 – 3,5 раза) наблюдается при введении добавки, содержащей 0,03 масс. % КГ и 0,97 масс. % триэтаноламина. Стоит отметить, что с увеличением продолжительности эксперимента эффект торможения переноса воды через барьерную пленку, содержащую добавку, изменяется довольно незначительно, уменьшаясь в ряде случаев лишь на 3 %. Очевидно образующиеся с течением времени в результате водопоглощения эмульсии типа вода в масле или мицеллярные солюбилизированные структуры также обладают способностью снижать величину массы воды, прошедшей через пленку, как и исходные композиции. Можно отметить, что полученные масляные композиции, как в отсутствие, так и в присутствии активной добавки, предотвратят подачу воды к поверхности влагопоглотителя, а, следовательно, и металлической поверхности в

реальных условиях, не могут. Возможно, что в масляной композиции, образующей барьерный слой, имеются несплошности, представляющие собой различного вида каналы. Сечения этих несплошностей могут меняться со временем, например, может происходить их слияние.

Наличие эффекта торможения при нанесении масляных покрытий можно объяснить хоть и незначительным, но имеющим место, повышением вязкости при введении активной добавки. Кроме того, частицы КГ могут встраиваться в имеющиеся в покрытии несплошности и препятствовать доступу воды к влагопоглотителю.

Список литературы

1. Особенности электрохимических и физико-химических процессов на металлах, покрытых масляными плёнками / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Л.Е. Цыганкова, П.Н. Бернацкий // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №5. – С. 40 - 45.
2. Исследование эффективности защиты от коррозии стальных изделий пленками на основе минерального и синтетического отработанных моторных масел / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров, К.Ю. Носова и др. // Тенденции развития науки и образования. – 2021. – №74. – Часть 2. – С. 138 – 141.
3. Коррозионная стойкость оксидных покрытий, полученных в присутствии дисперсии углеродных нанотрубок / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров А.Ю., К.Ю. Носова и др. // Тенденции развития науки и образования. – 2021. – №73. – Часть 1. – С. 137 – 140.

УДК 620.197.6

Гузенкова А.С., Артамонова И.В., Гузенков С.А., Иванов С.С.

Защита от коррозионного растрескивания ингибированными лакокрасочными покрытиями

Гузенкова Александра Сергеевна - к.т.н., доцент департамента электронной инженерии

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,

101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20, guzenkovaalexandra@rambler.ru;

Артамонова Инна Викторовна - к.х.н., доцент кафедры «Химбиотех»

Московский политехнический университет 107023, Москва ул. Большая Семёновская, 38;

Гузенков Сергей Александрович – к.т.н., старший преподаватель кафедры химии и материаловедения ФГБВОУ

ВО «Академия гражданской защиты МЧС России им. генерал-лейтенанта Д.И.Михайлика (Химки)» РФ,

Московская обл., г.о. Химки, г. Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская, стр. 1А

Иванов Сергей Сергеевич - д.т.н., профессор кафедры «Химбиотех»

Московский политехнический университет 107023, Москва ул. Большая Семёновская, 38

В работе рассмотрено влияние органических ингибиторов, вводимых в акриловую грунтовку АК-070, на коррозионное растрескивание стали 65Г в камере солевого тумана. Исследовано влияние пяти органических ингибиторов коррозии в акриловой грунтовке АК-070, содержащей хромат стронция $SrCrO_4$, на склонность низколегированной стали 65Г к коррозионному растрескиванию в нейтральной среде. Изучен процесс вымывания водорастворимых соединений из акриловой грунтовки с некоторыми органическими ингибиторами коррозии. Подтверждено синергетическое действие органических ингибиторов коррозии в хроматной грунтовке применительно к коррозионному растрескиванию стали 65Г.

Ключевые слова: акриловая хроматная грунтовка АКА -070, коррозионное растрескивание, камера солевого тумана, водный раствор с рН 4,2, вымываемость водорастворимых компонентов.

Protection against corrosion cracking with inhibited paints

Guzenkova A.S.¹, Artamonova I.V.², Guzenkov S.A.³, Ivanov S.S.²

¹ HSE University, Moscow

² Moscow Polytechnic University, Moscow

³ Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Moscow Region

The effect of organic inhibitors introduced into the acrylic primer AK-070 on corrosion cracking of steel 65G in a salt fog chamber is considered. The influence of five organic corrosion inhibitors in acrylic primer AK-070 containing strontium chromate $SrCrO_4$ on the tendency of low-alloyed steel 65G to corrosion cracking in a neutral medium has been studied. The process of leaching of water-soluble compounds from an acrylic primer with some organic corrosion inhibitors has been studied. The synergistic effect of organic corrosion inhibitors in chromate primer in relation to corrosion cracking of 65G steel has been confirmed.

Keywords: acrylic chromate primer АКА-070, corrosion cracking, salt spray chamber, aqueous solution with pH 4.2, leaching of water-soluble components

Лакокрасочные материалы представляют сложные многокомпонентные системы, включающие плёнкообразователь, пигмент, растворитель, пластификатор, наполнитель и другие добавки. На практике число вариантов плёнкообразователей безгранично, что объясняет широкий ассортимент лакокрасочных материалов [1-3].

Для защиты металлических материалов применяют комплексные покрытия, состоящие из нескольких слоёв, различающихся по своему составу, строению и свойствам. Защитные свойства таких покрытий определяется первым слоем грунтовки, которую наносят непосредственно на металлическую поверхность. Грунтовка должна обеспечивать сильные адгезионные связи, как с поверхностью металла, так и с последующим слоем лакокрасочных материалов: шпатлёвкой, промежуточным подслоем, краской, эмалью и так далее.

Высокие защитные свойства грунтовок достигаются применением плёнкообразователей с низкой водо- и паропроницаемостью, устойчивостью к

агрессивным анионам коррозионной среды, введением в состав пигментов, тормозящих коррозионный процесс. В качестве пассиваторов наиболее часто используют труднорастворимые хроматы кальция, стронция, цинка, бария, свинца.

Исследования последних лет опровергли распространённое ранее мнение об изолирующем действии плёнки лакокрасочного покрытия ЛКП, как о главной причине защитного действия. ЛКП не представляет серьезного препятствия для растворённого кислорода и молекул воды и коррозионный процесс по своей природе остаётся электрохимическим, протекая в условиях ограниченного доступа реагирующих частиц и их отвода от металлической поверхности. Защитная способность ЛПК определяется отдельными компонентами лакокрасочной системы, образующихся при взаимодействии с молекулами воды и активными центрами металлической поверхности [1,3,4].

Последующее развитие этих представлений позволило реализовать принципиально новый метод

противокоррозионной защиты, заключающийся во введении органических ингибиторов коррозии в ЛКП, и привели к созданию эффективных покрытий для защиты от общей коррозии [1].

Одновременное воздействие коррозионной среды и растягивающих напряжений может вызвать хрупкое разрушение металлических сплавов вследствие зарождения и развития коррозионных трещин без существенной пластической деформации. Для сталей с пределом кратковременной прочности 1000 МПа и выше процесс разрушения сопровождается внедрением водорода, вызывая охрупчивающее действие зоны предразрушения в вершине трещины или водородное растрескивание [5].

Следует отметить, что защитные свойства ингибированных ЛПК исследованы применительно к общей коррозии металлических материалов и малоизучены для коррозии изделий из металлических сплавов, работающих в условиях одновременного воздействия механических растягивающих напряжений и коррозионной среды.

В работе исследовано влияние органических ингибиторов в акриловой грунтовке АК-070 на коррозионное растрескивание стали 65Г в коррозионной среде.

Объектом исследования служила акриловая грунтовка АК-070, представляющая сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой БМК-5 и содержащая в качестве пассивирующего пигмента хромат стронция SrCrO_4 .

В грунтовку вводили органические ингибиторы коррозии (далее в тексте ОИК): АКОР-1 (нитрованное масло с добавкой солей жирных кислот и стеариновой кислоты, обработанной гидратом оксида кальция), И-1-А (смесь полиалкилпиридинов), ПБ-5 (продукт конденсации анилина и уротропина в присутствии катализаторов), ПКУ-М (смесь азотсодержащих соединений получаемых при конденсации мочевины и хлористого бензина), МСДА-11 (смесь солей жирных кислот и дициклогексилamina) [6-7] и СЖК (технические фракции предельных жирных кислот общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, где $n=9-20$)

Испытания на коррозионное растрескивание проводили на шлифованных образцах стали 65Г размером 100x9x1,8 мм. Перед изготовлением образцов листы стали 65Г закаливали в воде при температуре 950°C в воде, а затем подвергали отпуску при 220°C для обеспечения мартенситной структуры. Испытания проводили в текстолитовом приспособлении сосредоточенным изгибом. На образцах предварительно формировали трещину глубиной 90-110 мкм. [5]. Растягивающее напряжение составляло 1200 МПа [5, 8-12].

Ингибированные ЛКП нанесли на обезжиренную поверхность исследуемой стали в два слоя с промежуточной сушкой, после чего подвергали испытаниям на коррозионное растрескивание.

Вымывание водорастворимых соединений, обеспечивающих защитную способность покрытий при взаимодействии с влажной атмосферой, оценивали

по изменению массы плёнки после выдержки в дистиллированной воде в течение 10 сут. и последующего высушивания в эксикаторе с хлоридом кальция до постоянной массы. Расчёт вымываемости А проводили по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% ,$$

где m_1 и m_2 массы плёнок до выдержки в воде и после высушивания, г.

Испытания на коррозионное растрескивание проводили двумя способами. В первом способе образцы с нанесённым ЛКП испытывали в камере солевого тумана при температуре 45-50° С с относительной влажностью 96-98%. Второй способ испытаний заключался в испытаниях образцов с трещиной без покрытия в растворе, содержащем насыщенный раствор пассивирующего пигмента хромата стронция и исследуемого ингибитора коррозии (приблизительно 5% по массе). Раствор имел рН 4,2. Стакан с приготовленным раствором помещали на магнитную мешалку и перемешивали при температуре 60° С в течение 4 час. для достижения насыщения водной фазы ингибитором коррозии образцов стали с ЛПК.

Склонность к хрупкому разрушению образцов стали 65Г оценивали по времени до разрушения; результаты испытаний среднее арифметическое значение из пяти - семи параллельных испытаний.

Результаты исследований по влиянию условий испытаний на коррозионное растрескивание стали 65Г с коррозионной трещиной представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты сравнительных испытаний на коррозионное растрескивание образцов стали 65Г с коррозионной трещиной при $\sigma = 1200$ МПа

ОИК	Время до разрушения	
	камера солевого тумана, сут.	раствор с рН 4,2, час.
Хроматная грунтовка АК-070	9	7
АКОР-1	24	51
МСДА-П	19	49
И-1-А	26	70
ПБ-5	16	36
ПКУ-М	11	16

*округлённые значения до целых чисел

Таблица 2. Влияние содержания органического ингибитора ОИК (ω масс.) на вымываемость водорастворимых компонентов А, % из хроматной грунтовки АК-070

Содержание ОИК, % масс.	5	10	15	20
АКОР-1	2,44	3,72	5,04	7,91
МСДА-11	1,90	4,10	-	6,04
И-1-А	2,12	3,41	4,87	5,81
ПКУ-М	0,39	0,41	0,51	0,74

В отсутствие ингибиторов время до разрушения образцов стали 65Г с нанесённой на её поверхность хроматной грунтовкой АК-070 находится в пределах 7-9 сут. При введении в грунтовку органических ингибиторов коррозии время до разрушения исследованных образцов стали 65Г возрастает для некоторых ингибиторов более чем в два раза. Наибольшее время до разрушения наблюдается для образцов с хроматной грунтовкой с ингибитором И-1-А, которое составляет 26 сут., наименьшее для ингибитора ПКУ-М - 11 час.

Испытания на коррозионное растрескивание стали 65Г с трещиной без нанесённой на поверхность хроматной грунтовки в растворе с pH 4,2 с добавкой исследуемых ингибиторов показывают, что время до разрушения стали значительно сокращается по сравнению с испытаниями в камере солевого тумана. Наиболее эффективно повышают сопротивление коррозионному растрескиванию ингибиторы И-1-А и АКОР-1. Время до разрушения с добавками этих ингибиторов увеличивается до 50 и 71 час. соответственно по сравнению с результатами для хроматной грунтовки, не содержащей ингибитора (7 час.). Менее эффективно замедляют коррозионное растрескивание ПБ-5 и ПКУ-М для которых время до разрушения 16 и 11 час. соответственно.

Как видно из данных таблицы 1, независимо от условий испытания наблюдается линейная зависимость между результатами испытаний в камере солевого тумана и в растворе с pH 4,2. Линейность такой зависимости, отражая природу каждого ингибитора, свидетельствует об общности физико-химических процессов взаимодействия коррозионной среды с грунтовкой и металлической поверхностью и, как следствие, вымывание водорастворимых компонентов из грунтовки и их влияние на протекание коррозионного процесса.

Результаты исследований по вымыванию водорастворимых компонентов из хроматной грунтовки с некоторыми ингибиторами после ее выдержки в дистиллированной воде в течение 10 сут. представлены в таблице 2. Из данных таблицы 2 видно, что для всех исследованных ингибиторов в грунтовке с ростом их содержания с 5-20% масс., вымывание водорастворимых компонентов возрастает и при содержании 20% масс. достигает 5-7% масс. Исключение составляет хроматная грунтовка с ингибитором ПКУ-М, вымывание водорастворимых компонентов из которой не превышает 1% масс. При первоначальном содержании ингибитора 10% масс. в хроматной грунтовке для ингибиторов АКОР-1, МСДА-11 и И-1-А вымываемость водорастворимых компонентов составляет 3-4% масс. Этим ингибиторам соответствует наибольшее время до разрушения стали 65Г, то есть высокая защитная способность от коррозионного растрескивания. Из этого следует, что вымываемость компонентов определяет эффективность защитного действия ингибиторов.

Нужно отметить, что в отсутствие ингибитора вымывание пассивирующего пигмента хромат-иона CrO_4^{2-} незначительно и составляет 0,17% масс. В то же

время при испытаниях в водном растворе в отсутствие хромат-иона, содержащем только исследуемые ингибиторы коррозии, время до разрушения исследуемой стали не изменяется.

Из этого можно заключить, что введение ингибитора в хроматную грунтовку АКА-070, вызывает синергетический эффект, многократно усиливая защитное действие хромат-иона.

Усиление защитного действия обусловлено ведущей ролью ингибитора в торможении коррозионного процесса. Как показано ранее [4], изучение поляризационных и импедансных характеристик железного электрода в нейтральном растворе водно-солевых вытяжек хроматной грунтовки АК-070 с ингибиторами в присутствие только хромат-иона катодный процесс замедляется незначительно по сравнению с фоновым раствором. Только с органическим ингибитором существенно замедляется катодная реакция восстановления кислорода при слабовыраженном торможении анодной реакции. При совместном присутствии хромат-ионов и органического ингибитора в растворе наблюдается сильное торможение катодной и анодной реакций и связано, вероятно, с внедрением органической молекулы ингибитора в фазовую оксидную пленку железа, возникающую в присутствии хромат-иона. В зависимости от свойств адсорбционного центра такой молекулы проницаемость защитной пленки может снижаться в большей или меньшей степени.

Выводы

1. Установлено, что введение органических ингибиторов в акриловую хроматную грунтовку АКА-070 значительно повышает сопротивление коррозионному растрескиванию стали 65 Г в камере солевого тумана и в водном растворе с pH 4,2, содержащем водорастворимые компоненты грунтовки
2. Результаты испытаний на коррозионное растрескивание исследуемой стали в применяемых методах испытаний согласуются с данными по вымываемости водорастворимых компонентов исследуемой грунтовки и зависят от природы ингибитора
3. Применительно к коррозионному растрескиванию подтверждено синергетическое действие органических ингибиторов коррозии в хроматной грунтовке, заключающееся в сильном торможении катодной и анодной реакций коррозионного процесса вследствие адсорбции вымываемых водорастворимых компонентов на металлической поверхности.

Список литературы

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. Монография. М.: Химия, 1987. – 224
2. Карякина М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И.

- Карякина. - Москва: Химия, 1980. - 216 с. Свобода М. Ингибиторы коррозии металлов в покрытиях//Korroze a ochrana materiala. 1985. №2. С. 34-38
- 3.Свобода М. К проблематике изучения защитных свойств лакокрасочных антикоррозионных грунтовок // Защита металлов. 1986. Т. XXII. № 3. С.405-411.
- 4.Иванов С.С., Егоров В.В. Механизм защитного действия ингибированных лакокрасочных покрытий //Технология металлов. 2008. №8. С. 31-33
- 5.Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. Монография. М.: Металлургия, 1974. – 256 с.
- 6.Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов справочник химия 1968-284с
- 7.Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах [Текст]: справочник / Е. С. Иванов. - Москва: Металлургия, 1986. - 173,
- 8.Иванов С.С. Ускоренная оценка защитных свойств лакокрасочных покрытий при коррозии под напряжением //Заводская лаборатория. 1994. №10. С. 40-49
- 9.Иванов С.С. Хрупкое разрушение высокопрочной стали с коррозионной трещиной нейтральной среде// Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. 1995, № 9 С. 45-46
- 10.Савченко В.В., Чеботаревский В.В. Ажогин Ф.Ф //Лакокрасочные материалы и их применение, 1985, №4, С 33- 35
- 11.Савченкова В.В, Иванов С.С., Чеботаревский В.В., Ажогин Ф.Ф, Лялушко Д.С. Влияние органического ингибитора коррозии в лакокрасочных покрытиях на долговечность образцов из стали 30ХГСН2А //Физико-химическая механика материалов. 1987. №1. С. 101-103.
- 12.Иванов С.С., Ягова И.В. Полимерные покрытия для защиты конструкционных сталей от хрупкого разрушения// В кн. Исследование пространственных систем М.: Изд-во РУДН, 1996, С. 52-53

УДК 621.9.047.4:621.357.74.049.75

Капустин Ю.И., Жирухин Д.А., Ковалёв А.О.

Ингибирование локального растворения меди и стали органосиланами

Капустин Юрий Иванович, д.п.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: kapustin.i.i@muctr.ru;

Жирухин Денис Александрович, к.т.н., специалист по УМР 1 категории кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

Ковалёв Артемий Олегович, магистр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Комплексом электрохимических, коррозионных и физических методов изучена способность ряда ингибиторов и органосиланов к модификации поверхности меди и стали в солянокислой среде. Показано, что среди исследованных ингибиторов кислотной коррозии меди наиболее эффективными являются триазол и имидазол, а стали – тиомочевина и продукт конденсации и дихлорэтана. Их защитное действие может быть усилено обработкой меди и стали в растворе органосилана (диаминсилана). – Противокоррозионное действие обусловлено образованием конверсионного покрытия, толщиной от 30 до 500 нм.

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы, защита органосиланами, наноразмерные адсорбционные слои, эллипсометрия, камера солевого тумана, спектроскопия электрохимического импеданса, конверсионное покрытие.

Inhibition of local dissolution of copper and steel by organosilanes

Kapustin Y.I., Zhirukhin D.A., Kovalev A.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A complex of electrochemical, corrosion and physical methods has been used to study the ability of a number of inhibitors and organosilanes to modify the surface of copper and steel in a hydrochloric acid medium. It is shown that among the studied inhibitors of acid corrosion of copper, triazole and imidazole are the most effective, and steel – thiourea and condensation product and dichloroethane. Their protective effect can be enhanced by processing copper and steel in a solution of organosilane (diaminsilane). – The anticorrosive effect is due to the formation of a conversion coating with a thickness of 30 to 500 nm.

Keywords: acid corrosion, inhibitors, organosilane protection, nanosized adsorption layers, ellipsometry, salt fog chamber, electrochemical impedance spectroscopy, conversion coating.

В современных технологиях уделяется большое внимание формированию защитных покрытий для различных областей техники. Одним из распространенных методов интенсификации добычи нефти является кислотная обработка трубопроводов. При удалении отложений солей с внутренней поверхности нефтегазопроводов, водоводов, теплоэнергетических систем, а также ликвидации окалины с поверхности металлов традиционно применяют различные кислотные составы. Наиболее простым, эффективным и во многих случаях экономически целесообразным методом борьбы с коррозией является использование ингибиторов кислотной коррозии. Известно также, что хроматные покрытия обладают эффектом «самозалечивания», что обуславливает их высокую защитную способность [1]. Особый научный и практический интерес в последнее время вызывают композиционные силановые покрытия, содержащие ингибитор, как возможная альтернатива хроматным покрытиям.

Цель работы заключалась в разработке защитных композиций на основе кремнийорганических соединений и органических ингибиторов для защиты меди и стали от кислотной коррозии

Методика эксперимента

В качестве ингибитора применяли тиомочевину, 1,2,3 - бензотриазол (БТА), диэтилдитиокарбамат натрия (DEDTK), 4-Амино-1,2,4-триазол (CAS), имидазол, ЦКН-60 (продукт конденсации уротропина и

дихлорэтана – ПКУД). Силановые покрытия на медные образцы марки 01М и стальные образцы марки 08 кп наносились окунанием в 1% растворы полиметилсилоксана (ПМС), аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (диаминсилан, АМС), тетраэтоксисилан (ТЭС) в бутиловом спирте с последующей сушкой при 150-200 °С. Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат IPC-pro и анализатор частотного отклика FRA (ПФ). Толщины поверхностных пленок определяли с помощью эллипсометра Sentech SEN reseach 4.0 SER 800. Коррозионные испытания образцов проводились в камере солевого тумана марки Ascott S120Ip в соответствии с ГОСТ 9.401 – 91.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами был определен интервал концентраций ингибиторов (0,1-0,5 масс.%) отвечающий значению защитной способности равной 85-100% в 1М растворе соляной кислоты. На рис.1 представлены результаты импедансной электрохимической спектроскопии медного образца в солянокислом растворе в присутствии различных ингибиторов. Наибольшее сопротивление наблюдается при наличии в растворе БТА, свидетельствуя о высокой защитной способности данного ингибитора., подтвержденное также коррозионными гравиметрическими измерениями. Увеличении концентрации соляной кислоты вплоть до 10М меняют

последовательность ингибиторов – наилучшую защиту обеспечивают триазол и имидазол.

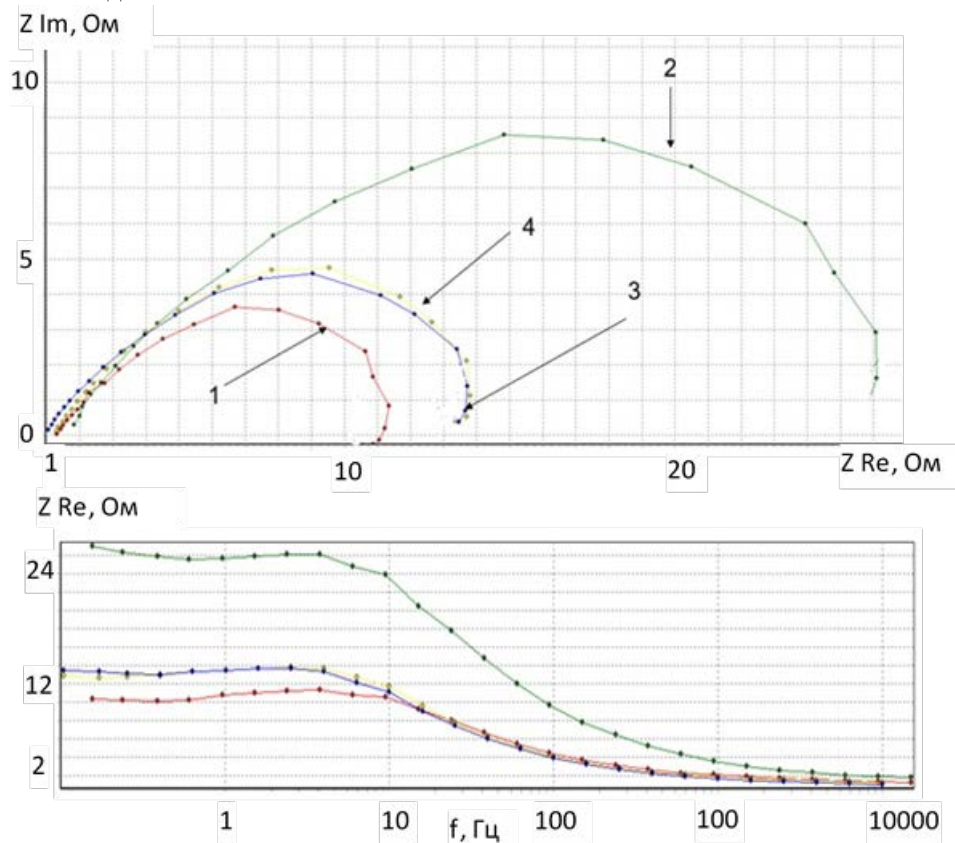


Рис. 1 Графики Найквиста медного образца в растворе 1М HCl, содержащем: 1 – без ингибитора; 2 – БТА; 3 – триазол; 4 – имидазол

Экспериментальные данные по импедансной электрохимической спектроскопии на стальном образце в 3М растворе HCl позволили выделить группу ингибиторов, обладающих наибольшими защитными свойствами: тиомочевину, бензотриазол и ЦКН-60. Были измерены критический ток пассивации и потенциал питтингообразования $E_{пит}$, которые определяли из анодных поляризационных кривых [2]. Степень ингибирующего действия веществ оценивали по увеличению потенциала питтингообразования в сравнении с величиной, измеряемой в фоновом растворе 3М HCl (1):

$$\Delta E_{пит} = E_{пит-инг} - E_{пит-фон} \quad (1)$$

Эффективность ингибитора определяли по увеличению $\Delta E_{пит}$ и по уменьшению тока критической пассивации. На рис. 2 представлена анодная потенциодинамическая кривая в солянокислом растворе (кр.1), а также в присутствии ингибиторов ЦКН-60 (кр.2) и тиомочевины (кр.3).

Добавление ингибиторов приводит к незначительному смещению потенциала максимума плотности тока в область анодных значений потенциала и к уменьшению величины максимума плотности тока в ряду: $i_{\max_{фон}} > i_{\max_{ЦКН}} > i_{\max_{ТМ}}$. В присутствии ингибитора ЦКН-60 потенциал питтингообразования увеличивается на 0,06 В, а в присутствии ТМ на потенциодинамической кривой потенциал питтингообразования отсутствует.

Таким образом, ингибирующая эффективность тиомочевины значительно превышает эффективность

продукта конденсации уротропина и дихлорэтана. Полученные данные были подтверждаются результатами прямых коррозионных измерений гравиметрическим методом.

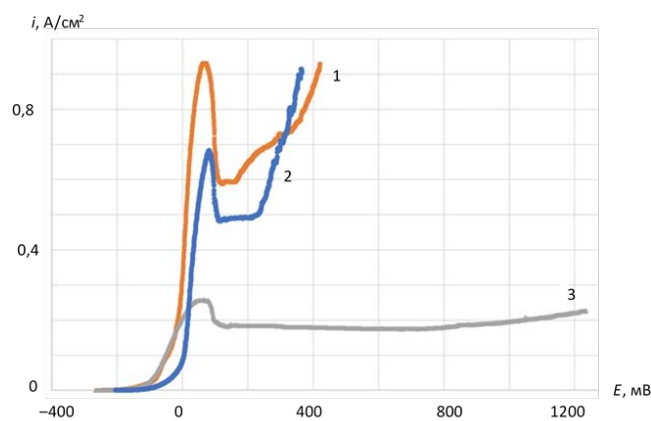


Рис. 2 Потенциодинамические кривые, полученные на стали в растворах: 1 – 3 М HCl; 2 – 3 М HCl+1,5 г/л ЦКН-60; 3 – 3 М HCl+0,5г/л тиомочевина.

Большое внимание в работе было уделено регламенту нанесения силиконового покрытия. Установлено, что время выдержки в растворе органосилана не оказывает влияние на степень защиты медного и стального образца в солянокислом

растворе, а наличие ингибитора, температура и время термообработки существенно меняет адгезию покрытия к основе. Эллипсометрическим методом определена толщина конверсионного покрытия на меди, которая составляет для АМС – 35 нм, ПМС – 70 нм, ТЭС – 56 нм соответственно. Коррозионные испытания экспресс-методами – в камере соляного тумана, метод капли азотной кислотой, испытание морской водой – подтвердили эффективность полученного конверсионного покрытия на меди, наилучшим из которых является силановое покрытие из АМС, содержащее в своем составе триазол или имидазол.

Установлено, что добавление в раствор ингибиторов и обработка в органосиланах не меняет форму годографа на стальном образце, однако существенно увеличивает резистивные характеристики электрода. Уменьшение R_p в растворах соляной кислоты с ТМ и ЦКН связано, по-видимому, с хемосорбцией ингибиторов на стальной поверхности, оказывая влияние на строение двойного электрического слоя. Рост R_p в растворах, содержащих диаминсилан и полиметилсилоксанаполигидрат, обусловлено образованием полимерной поверхностной пленки на образцах. Модификация поверхности стали ингибиторами и органосиланами значительно увеличивают электрическое сопротивление покрытия и сопротивление переноса заряда через границу раздела электролит/подложка. Значение $CPE.N$ возрастает, что указывает на реконструкцию фазовой

пленки в сторону уменьшения количества структурных дефектов в виде шероховатости, пор и микротрещин. Для однородной бездефектной поверхности значение $CPE.N$ равен 1. Увеличение омического сопротивления покрытия и поляризационного сопротивления затрудняет протекание коррозионных процессов на границе металла с покрытием. Пленки, сформированные в растворах органосиланов, существенно превосходят адсорбционные пленки ингибиторов. Наличие двухслойно полимерной пленки на стальной поверхности подтверждается результатами эллипсометрических измерений: 1 слой ингибитора – 82 нм; 2 слой из органосилана – 390 нм. По итогам коррозионных экспресс испытаний стальных образцов можно рекомендовать покрытия, полученные в растворах ингибиторов (тиомочевины, продукта конденсации уротропина и дихлорэтана) и органосилана (диаминсилана) для защиты стальных изделий. Покрытия из полиметилсилоксана продемонстрировали более слабые защитные свойства по сравнению с покрытием из диаминсилана.

Список литературы

1. S.K. Dhawan, Hema Bhandari, Gazala Ruhi. Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing. CRC Press, 2020. 268 p
2. D. Susac, C. W. Leung, X. Sun, K. C. Wong and K. A. R. Mitchell // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 187. I. 2-3. P. 216-224.

УДК 544.421.42:536.755

Князева Л.Г., Курьято Н.А., Дорохов А.В.

Защита стальной поверхности комбинированными ингибиторами коррозииКнязева Лариса Геннадьевна - д.х.н., доцент, главный научный сотрудник, Knyazeva27@mail.ru

Курьято Николай Алексеевич – младший научный сотрудник

Дорохов Андрей Валерьевич- к.х.н., старший научный сотрудник

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

392022, Тамбов, Ново-Рубежный пер, д. 28

В статье приведен сравнительный анализ некоторых физико-химических (смачивание, поверхностное натяжение, работа адгезии) и защитных свойств композиций на основе нефтяных масел и комбинированных ингибиторов коррозии Cortec VpCI-369, Cortec VpCI-368D, M-531. Композиции со всеми ингибиторами в концентрации 5-10 массовых % практически полностью защищают поверхность стали от коррозии при поляризационных исследованиях и гравиметрических испытаниях в термовлагокамере. В солевом растворе наибольшую защитную эффективность обеспечивают композиции с M-531 в моторном масле.

Ключевые слова: комбинированный ингибитор коррозии, сталь, защитная эффективность, электрохимия, гравиметрия

Protection of steel surface by combined corrosion inhibitors

Knyazeva L.G., Kuryato N.A., Dorokhov A.V.

All-Russian Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russian Federation

The article presents a comparative analysis of some physicochemical (wetting, surface tension, adhesion work) and protective properties of compositions based on petroleum oils and combined corrosion inhibitors Cortec VpCI-369, Cortec VpCI-368D, M-531. Compositions with all inhibitors at a concentration of 5-10 mass% almost completely protect the steel surface from corrosion during polarization studies and gravimetric tests in a thermal moisture chamber. In a saline solution, compositions with M-531 in engine oil provide the greatest protective effectiveness.

Key words: combined corrosion inhibitor, steel, protective efficiency, electrochemistry, gravimetry

Введение

Коррозия металлов – термодинамически обусловленный процесс, поэтому полностью избавиться от нее нельзя, но защитить металлы можно, в частности, с помощью ингибиторов коррозии (ИК). Проще всего использовать ингибиторную защиту поверхности металла контактными материалами, среди которых не последнее место занимают масляные композиции [1-5], при обработке которыми непосредственно на поверхности металла образуются защитные пленки. Привлекательны также летучие ингибиторы коррозии (ЛИК), способные защищать сложные металлические конструкции в труднодоступных местах, не столь широко используемые из-за ряда ограничений, в частности, необходимости хотя бы частичной изоляции защищаемого пространства [6,7]. При воздействии ЛИК также могут образовываться защитные пленки на поверхностях металлов или же происходит их пассивация. На отечественном рынке появляются и комбинированные ИК. Так компания Cortec Corporation, USA (на территории России и стран СНГ официальный представитель – компания ООО «КОРТЕК РУС»), предлагает три ингибитора коррозии, содержащие одновременно масляные и летучие компоненты: Cortec VpCI-369, Cortec VpCI-368D и M-531, заявляя для них примерно одинаковые защитные свойства и области применения.

Целью данной работы является сравнение защитных свойств композиций на основе нефтяных

масел, модифицированных Cortec VpCI-369, Cortec VpCI-368D и M-531 электрохимическими и гравиметрическими методами.

Методика эксперимента

Исследования проводили на образцах из углеродистой стали Ст3. Композиции получали, используя индустриальное (И-20А), моторное товарное (М10Г2к) и отработанное (ММО) масла и комбинированные ИК Cortec VpCI-369, Cortec VpCI-368D и M-531 в концентрации 3 - 10 масс. %. Согласно информации от разработчика в Cortec VpCI-369 содержится 96-99% нелетучих веществ, в Cortec VpCI-368D - 60-65 %, относительно M-531 такая информация отсутствует. Покрывают наносили окутанием в масляные композиции на 10 сек.

Для определения краевых углов смачивания (θ) масляных композиций использовали прибор «EASY DROP» (KRUSS, Германия) и расчетный метод [8]. Поверхностное натяжение (σ) измеряли на приборе Дю-Нуи по методу отрыва кольца, а величину работы адгезии (W_a), рассчитывали по формуле:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

Поляризационные кривые получали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,66 мВ/с в электрохимической ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами на потенциостате IPC-ProMF. Использовали в качестве электродов: сравнения – насыщенный водный хлорид-серебряный, вспомогательного – гладкую

платину. Армированный в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5, отвержденную полиэтиленполиамином, рабочий электрод покрывали ингибированными маслами. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш.

Снимали также поляризационные кривые дистиллированной воды, которая в течение 63 дней сорбировала летучие компоненты исследуемых ИК из воздушного пространства герметичных эксикаторов, объемом 7 л

Коррозионные испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ 9.042-75), термовлагокамере Г-4 (ГОСТ 9.054-75) и в натуральных условиях.

Скорость коррозии рассчитывали по потерям массы образцов и путем экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии. Пересчет скорости коррозии из электрических единиц в массовые проводили по формуле:

$$K = \gamma i_{\text{кор}}, \quad (2)$$

где K – скорость коррозии, г/(м²час), $i_{\text{кор}}$ – ток коррозии, А/м²; γ – электрохимический эквивалент металла.

Защитную эффективность композиций определяли по формуле:

$$Z, \% = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100 \quad (3)$$

где K_0 и K – скорости коррозии металла в отсутствие и при наличии пленки масляной композиции, соответственно.

Результаты и обсуждение

Качество смачивания и растекания композиций по поверхности металла влияет на его защитные свойства.

Как показали полученные значения краевых углов смачивания (θ_1) масляных композиций на стали Ст3, не превышающие 90° (Таблица 1), вода активно смачивает все исследуемые покрытия. По возрастанию величины θ_1 композиции ингибированных масел можно расположить следующим образом:

θ_1 (композиции на основе И-20А) < θ_1 (композиции на основе М-10Г2(к)) < θ_1 (композиции на основе ММО).

Таблица 1. Краевые углы смачивания масляных композиций CortecVpCI-369/CortecVpCI-368 D /М-531 водой (θ_1) и стали масляными композициями (θ_2), поверхностное натяжение и работа адгезии композиций

Масло	С _{ИК} , масс. %	σ (ж/г), (мН/м)	θ_1°	θ_2°	Wa ($\sigma \cdot (1 + \cos\theta_2)$), (мН/м)
М10Г ₂ к	3	20,4/19,6/16,3	57/73/48	1,9/1,1/24,8	40,8/39,3/31,1
	5	17,9/19,9/16,6	74/63/38	1,9/1,2/27,3	35,7/39,7/31,3
	7	17,1/18,9/18,2	57/76/27	2,3/1,3/29,0	34,1/30,9/34,0
	10	17,6/18,9/18,3	55/70/10	1,5/1,3/30,0	35,2/30,8/34,1
ММО	3	24,1/25,8/16,9	67/79/47	1,9/3,1/19,0	48,2/51,6/32,8
	5	21,6/20,0/18,4	70/78/43	1,9/3,0/19,5	43,9/40,1/35,7
	7	19,1/18,9/18,7	65/72/30	2,0/2,8/20,0	38,2/37,7/36,3
	10	19,7/18,7/18,8	66/70/22	1,3/1,8/20,5	39,5/37,5/36,5
И-20А	3	20,6/17,3/21,4	47/54/21	1,7/1,4/4,6	41,1/34,7/42,8
	5	21,0/17,2/22,5	45/56/19	1,7/1,4/6,9	42,0/34,5/44,8
	7	19,8/16,6/26,2	46/52/16	1,6/1,1/9,4	39,7/33,1/52,1
	10	19,5/16,7/27,2	48/49/10	1,3/1,1/10,9	37,2/33,3/53,8

Самые низкие θ_1 для композиций на основе И-20А могут быть связаны с тем, что в этом масле изначально отсутствуют дополнительные присадки, являющиеся поверхностно активными веществами (ПАВ), в отличие от моторных масел. В ММО дополнительно образуются, к тому же продукты старения, пополняющие количество ПАВ. А известно, что адсорбция ПАВ оказывает влияние на смачивание.

С ростом концентрации всех исследуемых ИК во всех исследуемых маслах наблюдается тенденция к снижению θ_1 , то есть к возрастанию гидрофильных свойств, что может быть вызвано взаимодействием различных ПАВ между собой. Максимальные θ_1 наблюдали для композиций с CortecVpCI-368 D, минимальные - с М-531.

Быстрое растекание капель самих масляных композиций на стали Ст3 не позволило определить их краевые углы смачивания (θ_2) с помощью прибора «EASY DROP, поэтому использовали расчетный метод [8]. Значения θ_2 композиций намного ниже, чем

θ_1 и величины θ_2 для дистиллированной воды (77°), поэтому все исследуемые масляные составы должны эффективно вытеснять поверхностные фазовые водные слои. В отличие от θ_1 минимальные θ_2 наблюдали для композиций с CortecVpCI-368 D, максимальные с М-531. С ростом концентрации CortecVpCI-368 D и CortecVpCI-369 во всех исследуемых маслах наблюдается тенденция к снижению θ_2 , а в присутствии М-531 – к росту θ_2 .

Аналогичная тенденция характерна для значений поверхностного натяжения (σ) и работы адгезии (W_a), как видно из Таблицы 1.

Очевидно, что по своей природе, как и по названию, ИК CortecVpCI-369 и CortecVpCI-368 D более близки между собой, чем с М-531.

Смачивание водой масляных покрытий объясняет возможность электрохимических измерений, в частности, снятия поляризационных кривых, потому что способствует проникновению водной среды через имеющиеся в масляной пленке поры к поверхности

металла и возникновению там ионного двойного электрического слоя [3, 4].

Поляризационные кривые, полученные из растворов, сорбировавших из атмосферы герметичных эксикаторов в одинаковых условиях летучие компоненты (рисунок 1), подтверждают наличие последних в исследуемых комбинированных ИК. Все кривые расположены достаточно близко друг к другу, что может свидетельствовать о близости природы и концентраций адсорбированных компонентов. В Таблице 2 приведены электрохимические характеристики этих кривых. Они также характеризуются близкими значениями.

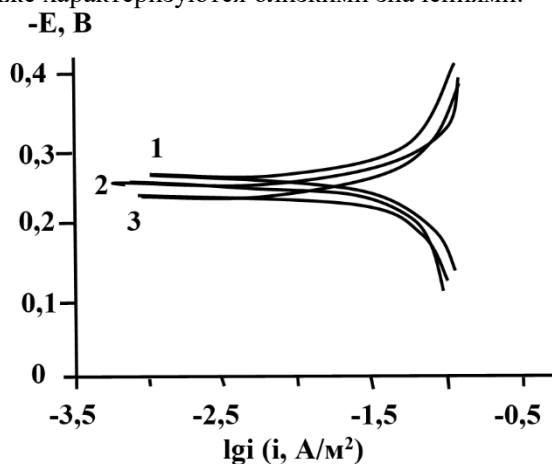


Рис. 1. Поляризационные кривые на стали дистиллированной воды, адсорбировавшей летучие компоненты из 1- М-531, 2 – Cortec VpCI-369, 3 - Cortec VpCI-368 D.

Таблица 2. Электрохимические характеристики поляризационных кривых дистиллированной воды с летучими компонентами из ИК

Среда	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м ²	b_a	b_k
Вода, насыщенная М-531	0.267	0.0201	0.088	0.077
Вода, насыщенная Cortec VpCI-369	0.252	0.0173	0.088	0.080
Вода, насыщенная Cortec VpCI-368 D	0.232	0.0114	0.040	0.063

Быстрое сравнение противокоррозионных свойств исследуемых масляных композиций можно осуществить электрохимическими методами. На рисунке 2 приведены поляризационные кривые стального электрода с покрытием композициями на основе И-20А (в качестве примера) и исследуемыми ИК в 0,5 М растворе NaCl. В экспериментах с композициями на основе CortecVpCI-369 и CortecVpCI-368 D потенциал коррозии ($E_{кор}$) стального электрода в отсутствие покрытия составляет -0,37 В в обоих случаях, а плотность тока коррозии ($i_{кор}$) равна 7,08 и 11,00 А/м², соответственно. При работе с композициями на основе М-531 $E_{кор} = -0,55$ В, а $i_{кор} = 7,08$ А/м². Различия связаны с тем, что эксперименты проводили в разное время при различных условиях окружающей

среды, прежде всего температуры, на разных партиях электродов. Наклон тафелевского участка анодной поляризационной кривой во всех экспериментах был близок к 60 мВ (рис.2, Таблица 2), что соответствует значению 2,3 RT/F, характерному для анодной ионизации железа в хлоридных средах в отсутствие пассивации. После нанесения пленки свежего масла И-20А значения потенциала коррозии $E_{кор}$ были близки во всех экспериментах и составляли -0,37В -- 0,38 В, а $i_{кор}$ – снижался на 2,07 – 3,08 А/м². Защитная эффективность (Z) масла И-20А составляла в экспериментах с CortecVpCI-369 - 43%, CortecVpCI-368D – 57%, М-531 – 30%.

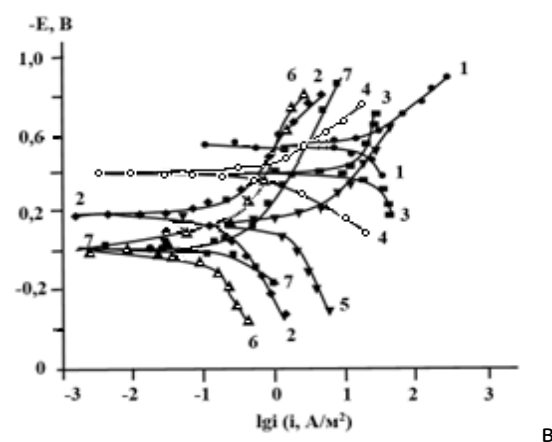
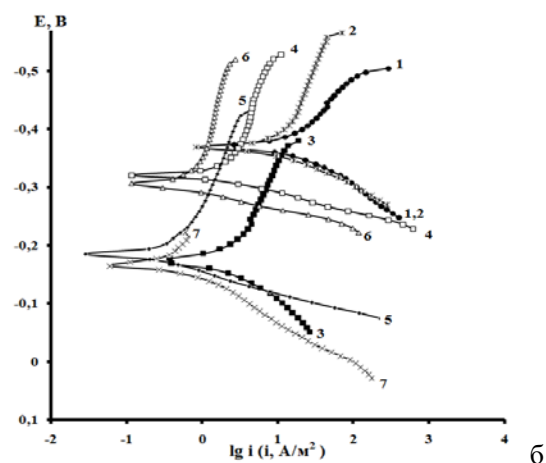
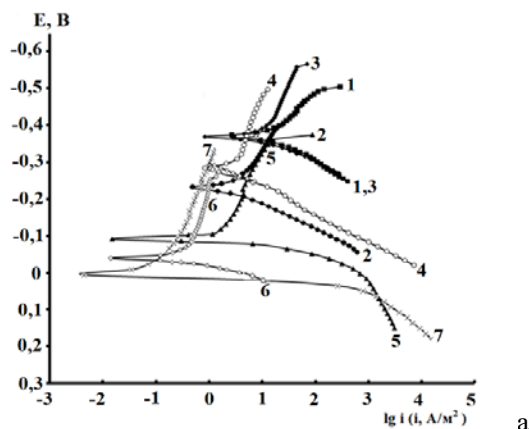


Рис. 2. Поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой защитными композициями с VpCI-369 (а) Cortec VpCI-368 D (б) и М-531 в 0,5 М NaCl: 1 – покрытие отсутствует, 2 - ИК; 3- И-20А; 4 - И-20А + 3% ИК; 5 - И-20А + 5% ИК; 6 - И-20А + 7% ИК; 7 - И-20А + 10% ИК

Композиции масла И-29А с ИК смещают $E_{кор}$ в положительном направлении, наиболее сильно в присутствии 7-10 масс. % Cortec VpCI-369 и М-531, также существенно снижают токи коррозии металла и, соответственно, повышают защитную эффективность покрытий (рисунок 2, Таблица 2). При этом наблюдается замедление анодного процесса, особенно существенное в присутствии 5–10 масс.% всех ИК. На катодных кривых наблюдается быстрый переход к предельному току по кислороду. Наличие на электроде пленки неразбавленных ИК обуславливает высокий защитный эффект: в случае Cortec VpCI-369 $Z = 93\%$, при использовании Cortec VpCI-368D $Z = 87\%$. Наибольший защитный эффект

обеспечивает М-531 $Z = 99\%$, но точно такую же защиту обеспечивают его масляные композиции с 7-10 масс.%. У композиций с 10 масс. % Cortec VpCI-369 также $Z = 99\%$. Величина защитной эффективности масляных композиций с 5-10 масс. % добавок Cortec VpCI-369 и Cortec VpCI-368D превышает защитную эффективность неразбавленных ИК.

В принципе при концентрации 5-10 масс. % в масле И-20А природа ИК практически не оказывает влияния на защитную эффективность композиции (Таблица 2) при поляризационных исследованиях. Аналогичная картина характерна и для композиций на основе масел М10Г₂к и ММО.

Таблица 2. Электрохимические характеристики масляных композиций на основе И-20 А с Cortec VpCI-369/ Cortec VCI-368 D/ М-531 по данным поляризационных кривых на стали Ст3

Состав покрытия	$S_{ик}$, масс. %	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м ²	b_a , В	Z %
Отсутствует	-	0,37/0,37/0,55	7,08/11,0/7,08	0,060/0,056/0,056	-
И-20А	-	0,37/0,37/0,38	4,00/8,70/4,95	0,060/0,065/0,068	43/57/30
VpCI-369/ VpCI 368 D /М-531	-	0,23/0,17/0,20	0,50/1,2/0,04	0,030/0,058/0,180	93/87/99
И-20А +ИК	3	0,29/0,31/0,40	0,79/1,32/0,40	0,040/0,034/0,128	89/89/94
	5	0,10/0,18/0,16	0,10/0,44/0,20	0,030/0,050/0,110	98/98/97
	7	0,05/0,29/-0,01	0,10/0,45/0,03	0,020/0,263/0,167	98/98/99
	10	-0,01/0,17/0,03	0,03/0,43/0,04	0,010/0,060/0,144	99/97/99

Данным электрохимических исследований не противоречат результаты гравиметрических испытаний в термовлагокамере Г-4 в течение 960 часов. Несмотря на то, что исходные масла несколько отличаются по защитной эффективности, согласно полученным данным (Таблица 3), защитные композиции с 5 – 10 масс. % всех исследуемых ИК на основе всех исследуемых масел практически полностью защищают стальную поверхность ($Z = 99-100\%$). Для композиции, содержащей 3 масс.% Cortec VpCI-369 в М10Г₂к защитная эффективность несколько ниже, чем для композиций на основе других масел, возможно, вследствие более низкой работы адгезии (Таблица 3).

По результатам гравиметрических коррозионных испытаний в солевом растворе в течение 456 час (Таблица 3), защитная эффективность масляных композиций заметно ниже, чем в термовлагокамере Г-4 и в таком же растворе при кратковременной экспозиции (по данным поляризационных кривых). Причина, очевидно, заключается в агрессивном действии Cl⁻-ионов, отсутствующих при испытаниях в термовлагокамере и не проявивших себя в полной мере при кратковременном нахождении образцов в растворе. Во всех маслах с ростом концентрации ИК наблюдается рост Z. В композициях на основе И-20А с 5-10 масс. % Cortec VpCI-369 и Cortec VCI-368 D защитная эффективность составляет 67 %. М-531 обеспечивает максимальную защитную эффективность в этом масле $Z = 64\%$ при концентрации 10 масс. % (Таблица 3). Защитная эффективность композиций с Cortec VCI-368 D в ММО существенно ниже, чем при использовании

других исследуемых ИК. В композициях с ММО и М10Г₂к наиболее эффективно добавление М-531 в концентрациях 5-10 масс.% ($Z = 67 - 69\%$).

Заключение

Дан сравнительный анализ эффективности покрытий стали Ст3 композициями на основе нефтяных масел и комбинированных ИК. Все исследованные композиции хорошо смачивают поверхность стали с краевым углом $\theta < 30^\circ$, сами активно смачиваются водой с $\theta < 80^\circ$, характеризуются низким поверхностным натяжением с $\sigma < 27$ мН/м и работой адгезии не превышающей 53 мН/м.

При концентрации 5-10 масс. %, ИК в масле композиции практически полностью защищают поверхность стали Ст3 при поляризационных и гравиметрических исследованиях в термовлагокамере Г-4 ($Z = 97-100\%$) независимо от природы исследуемых ИК и вида масла.

При ускоренных коррозионных испытаниях стальных образцов в 0,5 М растворе NaCl, защитная эффективность масляных композиций заметно ниже, чем в термовлагокамере Г-4 и в хлоридном растворе при кратковременной экспозиции (по данным поляризационных кривых), что связано с агрессивным действием Cl⁻-ионов, отсутствующих при испытаниях в термовлагокамере и не проявивших себя в полной мере при кратковременном нахождении образцов в растворе. Защитная эффективность композиций возрастает с ростом концентрации ИК, максимальная характерна для композиций на основе моторных масел и М-531.

Таблица 3. Результаты гравиметрических испытаний масляных покрытий на стали Ст3 с Cortec VpCI-369/ Cortec VpCI-368D/M-531

Масло	ИК, масс. %	Толщина покрытия, мкм	Термовлагокамера Г-4 (960 час)	0,5 М раствор NaCl (456 час)
			Z, %	Z, %
Контроль			$K_0 = 0,1225 \text{ г}/(\text{м}^2\text{ч})$	$K_0 = 0,1229 \text{ г}/(\text{м}^2\text{ч})$
М10Г ₂ к	0	15/15/15	46/59/59	40/40/38
	3	16/15/15	79/94/94	47/43/42
	5	17/16/16	99/99/99	50/47/67
	7	17/17/17	~100/~100/~100	51/47/68
	10	18/17/17	~100/~100/~100	52/48/69
ММО	0	17/17/17	87/77/77	52/52/56
	3	17/18/18	99/98/98	55/40/42
	5	18/19/19	~100/~100/~100	67/26/46
	7	19/20/20	~100/~100/~100	68/29/52
	10	20/21/21	~100/~100/~100	69/30/69
И-20А	0	13/13/13	45/41/41	20/20/20
	3	14/14/14	81/86/86	29/30/25
	5	15/14/14	99/97/97	67/67/46
	7	15/15/15	99/97/97	67/67/51
	10	16/15/15	~100/98/98	67/67/64

Список литературы

1. Козлова Л.С., Сибилова С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С.67-75. DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75.
2. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, L.G. Knyazeva, A.A. Uryadnikov, E.G. Kuznetsova, Kinetics and mechanism of electrode reactions in corrosion of some metals covered with oil films in acid and neutral chloride environments//Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016, №52(7), P. 1157–1165. DOI: 10.1134/S070205116070170
3. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G., Shel N.V. Protective Effectiveness of Oil Compositions in the Presence of Sulfur-Containing Corrosion Stimulators// Chemistry and Technology of Fuels and Oils.2020. V. 56. № 4. P. 570-579. DOI: 10.1007/s10553-020-01169-9.
4. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Ostrikov V.V., Petrashev A.I. Properties of Petroleum and Synthetic Oils as Bases for Anticorrosion Materials //Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2019. V. 55. № 4. P. 412-423. DOI: 10.1007/s10553-019-01046-0
5. Vigdorovich V.I., Shel' N.V., Tsygankova L.E., Bernatski i P.N., Zarapina I.V. Features of Electrochemical and Physicochemical Processes on Metals Coated with Oil Films //Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2008. V. 44. № 5. P. 344-351. DOI:10.1007/s10553-008-0061-y
6. Ebenso E.E., Ouraishi, M.A. Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.2018. v.7, № 2, pp. 126 – 150.
7. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Vigdorowitsch M.V., Tsygankova L.E., Dorokhova A.N., Shel' N.V. Evaluation of the Protective Efficiency of IFKHAN-114 Volatile Inhibitor Against Atmospheric Corrosion of Copper by Polarization Measurements//Polymer Science. Series D. 2019. V. 12. № 2. P. 162-166. DOI: 10.1134/S1995421219020254
8. Петрашев А.И., Клепиков В.В., Князева Л.Г., Зарапина И.В. Экспресс-метод оценки смачивающих свойств консервационных составов//Наука в центральной России. 2018. № 4 (34). С. 73-85.

УДК 620.197.3

Куделина А.А., Семилетов А.М.

Влияние небольших добавок ингибиторов коррозии на устойчивость супергидрофобных слоев в хлоридных растворах

Куделина Анна Андреевна – студентка;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д.9.

Семилетов Алексей Михайлович – к.х.н., с.н.с; semal1990@mail.ru.

Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,

Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

В работе продемонстрирована возможность сохранения супергидрофобных свойств пленок стеариновой кислоты, сформированных на поверхности алюминиевого сплава Д16, путем внесения небольших добавок ингибиторов коррозии в хлоридные растворы. Эффективность ингибиторов оценивали электрохимическими и коррозионными испытаниями в хлоридсодержащих растворах.

Ключевые слова: коррозия, алюминий, супергидрофобность, ингибиторы коррозии, церий.

Effect of small additions of corrosion inhibitors on the stability of superhydrophobic layers in chloride solutionsKudelina A.A.¹, Semiletov A.M.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The paper demonstrates the possibility of maintaining the superhydrophobic properties of stearic acid films formed on the surface of D16 aluminum alloy by introducing small additions of corrosion inhibitors into chloride solutions. The effectiveness of the inhibitors was evaluated by electrochemical and corrosion tests in chloride-containing solutions.

Key words: corrosion, aluminum, superhydrophobicity, corrosion inhibitors, cerium.

Введение

Сплавы алюминия являются важнейшими конструкционными материалами в металлургической промышленности благодаря таким свойствам, как низкая плотность, высокая пластичность и удельная прочность, хорошая тепло- и электропроводность, усталостная стойкость [1].

В атмосферных условиях коррозионная стойкость алюминиевых сплавов обусловлена образованием на их поверхности защитной оксидной пленки, которая переводит их в пассивное состояние. Поскольку слой оксида алюминия очень тонкий, он легко разрушается в коррозионно-агрессивных условиях, например, в присутствии хлоридов, или в условиях влажной атмосферы, и во многих случаях имеет место локальная коррозия [2].

В настоящее время существует потребность в создании на поверхности алюминиевых сплавов защитных пассивных пленок. Пассивное состояние может быть достигнуто за счет образования оксидной пленки или труднорастворимых соединений. В последнее время добавление ингибиторов коррозии (ИК) считается одним из наиболее распространенных методов защиты алюминия и его сплавов [3].

Ранее для повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в качестве ИК использовали соединения Cr(VI) [4]. Их эффективность заключается в способности восстанавливаться с образованием труднорастворимых соединений хрома и залечивать дефекты в покрытиях, образующиеся при эксплуатации изделий. Но из-за высокой

токсичности соединений Cr(VI) происходит замена другими экологически безопасными ИК [5, 6].

В последние годы предложен ряд методов получения супергидрофобных (СГФ) покрытий, которые могут эффективно предотвращать коррозию алюминиевых сплавов [7]. В большинстве случаев, проявление и развитие коррозии на СГФ поверхностях во многом обусловлено механическим разрушением пленки и деградацией её СГФ свойств, что снижает возможность применения таких покрытий на практике.

В настоящей работе предложен новый комбинированный метод защиты, основанный на совместном применении СГФ покрытий и неорганических ИК ($K_2Cr_2O_7$, Na_2MoO_4 и $CeCl_3$), который позволяет существенно повысить коррозионную стойкость алюминиевого сплава Д16 в водных хлоридсодержащих растворах, а также способствует сохранению СГФ свойств поверхности в течение длительного времени.

Экспериментальная часть

Добавление ИК в коррозионную среду может тормозить катодную и/или анодную электрохимические реакции. Гладкий образец электрода Д16 в 0,05 М NaCl обладает начальным потенциалом $E_{нач} = -0,90$ В, после чего происходит его увеличение, и через 10 мин значение E стабилизируется, $E_{кор} = -0,33$ В (рис. 1). $E_{нач}$ сплава Д16 при внесении добавок $K_2Cr_2O_7$ и Na_2MoO_4 $C_{инг} = 1$ ммоль/л оказываются несколько положительнее, $E_{нач} = -0,81$ и $-0,67$ В соответственно. Но после

стабилизации значения $E_{кор}$ оказываются отрицательнее, чем в фоновом растворе, $E_{кор} = -0,41$ и $-0,38$ В. Внесение $CeCl_3$ в этой же концентрации приводит к $E_{нач} = -1,01$ В, при дальнейшей выдержке электрода наблюдается рост E , но стабилизация $E_{кор} = -0,35$ В проходит за более длительное время, $t = 40-45$ мин. Меньшее значение $E_{кор}$ в ингибированных растворах, чем в фоне, косвенно свидетельствует о торможении катодной реакции изученными ИК.

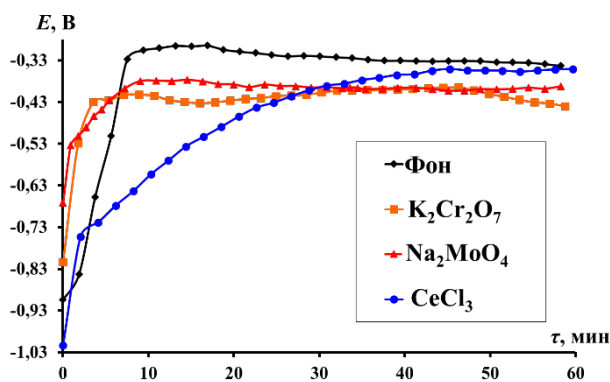


Рис. 1. Зависимость потенциала от времени для электрода сплава Д16 в 0,05 М NaCl (1), содержащем добавки ИК при $C_{ин} = 1$ ммоль/л

Низкая коррозионная стойкость сплава Д16 к воздействию хлорид-ионов была доказана коррозионными испытаниями в 0,05 М растворе NaCl. Первые очаги коррозии на поверхности образцов были обнаружены уже через 6 ч испытаний. Добавки Na_2MoO_4 при $C_{инг} = 1$ ммоль/л несколько увеличивают коррозионную устойчивость сплава, время до появления коррозии ($\tau_{кор}$) составило 8 ч. Внесение же $K_2Cr_2O_7$ и $CeCl_3$ при той же концентрации повышает $\tau_{кор}$ до 18 и 20 ч соответственно. Таким образом, небольшие добавки ИК обеспечивают невысокую степень защиты алюминиевого сплава в хлоридном растворе.

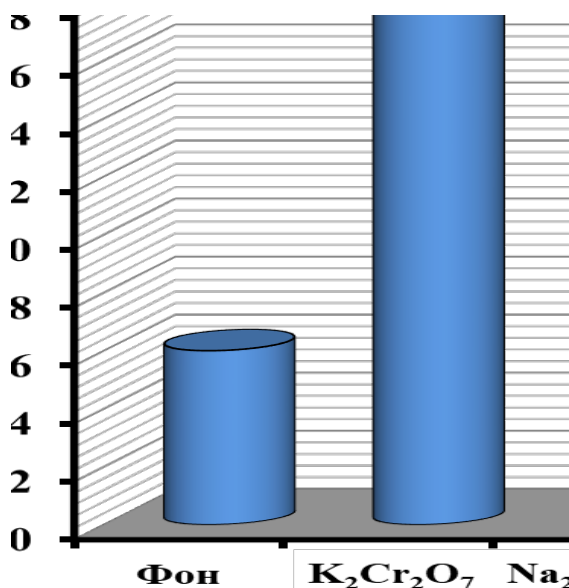


Рис. 2. Время до появления первого коррозионного поражения ($\tau_{кор}$) на образцах сплава Д16 в растворе 0,05 М NaCl, содержащем добавки ИК $C = 1$ ммоль/л

Ранее нами в [8] был предложен метод получения СГФ покрытий стеариновой кислоты (СК) на текстурированной поверхности сплава Д16. Несмотря на то, что при гидрофобизации поверхности сплава формируется покрытие с высоким значением $\Theta_c = 159^\circ$, его устойчивость в 0,05 М NaCl оказывается низкой, первые очаги коррозии наблюдаются уже через 3 сут испытаний.

Во время испытаний СГФ поверхности добавка 1 ммоль/л $K_2Cr_2O_7$ в 0,05 М NaCl приводит к увеличению времени до появления коррозии $\tau_{кор} = 18$ сут, а сохранение образцом СГФ свойств наблюдается даже через 25 сут. Снижение концентрации $K_2Cr_2O_7$ в хлоридном растворе увеличивает коррозионную стойкость сплава и сохранение им СГФ свойств. Так, величина $\tau_{кор}$ достигает 32 сут, после чего происходит постепенное разрушение СГФ покрытия, но только через 46 сут испытаний площадь коррозионных поражений оказывается значительной. Однако практическое использование $K_2Cr_2O_7$ в качестве ИК нецелесообразно из-за его высокой токсичности.

Добавки $CeCl_3$ в 0,05 М NaCl, наряду с $K_2Cr_2O_7$, также позволяют значительно повысить устойчивость СГФ слоев. В этом случае, эффективность защиты сплава возрастает с увеличением концентрации $CeCl_3$ в растворе. При $C_{ин} = 1$ ммоль/л первые коррозионные поражения на образцах наблюдались через 30 сут испытаний, а их развитие происходило очень медленно, сохраняя СГФ свойства покрытия вплоть до 54 сут.

Замена хромата на Na_2MoO_4 $C_{ин} = 1$ ммоль/л оказывается неэффективной для повышения устойчивости СГФ покрытия, $\tau_{кор} = 3$ сут, а деградация СГФ свойств наблюдается уже через 1 сут испытаний.

Поляризационные измерения образцов сплава Д16 с СГФ пленками СК показали их хорошую способность препятствовать его локальной депассивации в 0,05 М NaCl, а $\Delta E = E_{СГФ}^{пт} - E_{пт}^0 = 0,22$ В. Однако СГФ покрытие СК не оказывает влияния на ход катодной поляризационной кривой. В свою очередь, добавки $K_2Cr_2O_7$ и $CeCl_3$ $C_{ин} = 1$ ммоль/л в раствор хлорида несколько снижают способность СГФ слоев препятствовать локальной депассивации, а значения $\Delta E_{пт} = 0,15 \div 0,17$ В. Но добавки $K_2Cr_2O_7$ и $CeCl_3$ приводят к торможению катодной реакции, которое ярче выражено для $CeCl_3$. Согласно поляризационным измерениям при внесении Na_2MoO_4 наблюдается не только стимулирование анодного растворения, но и ускорение катодной реакции, что также подтверждает коррозионные результаты о невысокой эффективности Na_2MoO_4 .

Способность добавок $CeCl_3$ повышать устойчивость СГФ слоев в хлоридном растворе подтверждается коррозионными испытаниями и в более агрессивном 0,5 М NaCl. В отсутствие $CeCl_3$ в растворе первые локальные коррозионные поражения на образцах сплава Д16 появляются через $\tau_{о\ кор} = 4$ ч испытаний, далее СГФ покрытие интенсивно разрушается и через 8 ч испытаний поверхность сплава полностью подвергается коррозии.

Во время испытаний СГФ поверхности внесение даже 0,1 ммоль/л CeCl_3 в 0,5 М NaCl увеличивает $\tau_{\text{кор}}$ до 4 сут, т.е. коэффициент торможения ингибитором возникновения коррозии $\gamma_{\text{ин}} = \tau_{\text{кор}}/\tau_{\text{о кор}} = 24$. С увеличением содержания CeCl_3 в хлоридном растворе сохраняется тенденция увеличения коррозионной стойкости сплава Д16 с СГФ покрытием. При $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л на поверхности образцов первые коррозионные поражения наблюдаются через $\tau_{\text{кор}} = 11$ сут испытаний, а покрытие СК остается СГФ, при этом $\gamma_{\text{ин}} = 66$. Таким образом, коррозионные результаты подтверждают высокую эффективность CeCl_3 в стабилизации и повышении устойчивости СГФ состояния сплава в хлоридном растворе.

Заключение

Предложен новый метод защиты алюминиевого сплава Д16 от коррозии в агрессивных растворах NaCl , основанный на совместном применении СГФ покрытий и небольших добавок ИК в агрессивную среду.

Результаты коррозионных испытаний в 0,05 М NaCl показали, что добавки $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2MoO_4 и CeCl_3) при защите алюминиевого сплава Д16 обладают малой эффективностью. Однако внесение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CeCl_3 $C_{\text{ин}} = 0,1 \div 1$ ммоль/л в 0,05 М NaCl способно значительно повысить устойчивость СГФ слоев СК на поверхности сплава Д16.

Преимущество CeCl_3 перед $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обусловлено его меньшей токсичностью. В 0,5 М NaCl добавка 1 ммоль/л CeCl_3 также доказывает высокую эффективность предлагаемого метода защиты и приводит к увеличению защитной способности СГФ покрытия СК в 66 раз.

Список литературы

1. Schutze M., Wieser D., Bender R. Corrosion resistance of aluminium and aluminium alloys. Frankfurt: Wiley – VCH, 2010. 636 p.
2. Andreatta F., Lohrengel M.M., Terry H., de Wit J.H.W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. P. 3239–3247.
3. Li J., Hurley B., Buchheit R. Microelectrochemical characterization of the effect of rare earth inhibitors on the localized corrosion of AA2024-T3 // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. No 10. P. 563–571.
4. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // *Corrosion*. 2003. Vol. 59. P. 379-400.
5. Wang W., Dong P., Wang H., Cheng J., Liu S. Synergistic corrosion inhibition effect of molybdate and phosphate ions for anodic oxidation film formed on 2024 aluminum alloy // *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 2019. Vol. 34. P. 426–432.
6. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. Protection of D16 alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors // *Protect. Met. & Physical Chem. Surf.* 2020. Vol. 56. P. 1285–1292.
7. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *J. Coat. Technol. Res.* 2016. Vol. 13. P. 11–29.
8. Semiletov A.M., Kudelina A.A., Kuznetsov Yu.I. On increasing the stability of superhydrophobic layers of oleic acid on the surface of D16 aluminum alloy // *Protect. Met. & Physical Chem. Surf.* 2022, Vol. 58, No. 7, P. 59–64.

УДК 620.197

Кузенков Ю.А.

Натурные коррозионные испытания ингибированных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах в тропическом климате

Кузенков Юрий Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах

Email: osvpkz@outlook.com

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Атмосферные испытания в разных регионах мира, в том числе в тропическом климате, показывают, что алюминиевые сплавы подвержены активной питтинговой коррозии, поэтому защита от неё является актуальной задачей. В настоящей работе в течение 3 лет в условиях тропического климата исследована эффективность защиты алюминиевых сплавов АМц, АМг3 и Д16 бесхроматными ингибированными конверсионными покрытиями ИФХАНАЛ-3.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, натурные коррозионные испытания, тропический климат

Field corrosion tests of inhibition conversion coatings for aluminum alloys in a tropical climate

Kuzenkov Y.A.

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, Russia, Moscow

Atmospheric corrosion tests in different regions of the world, including in tropical climates, show that aluminum alloys are subject to active pitting corrosion, so protection against it is an urgent task. In the present work, for 3 years in a tropical climate, the effectiveness of protection of AMc, AMg and D16 aluminum alloys with an IFKhANAL-3 chromate-free inhibited conversion coating were studied.

Key words: aluminum alloys, conversion coating, pitting corrosion, corrosion inhibitors, atmospheric corrosion testing, tropical climates

Многочисленные атмосферные испытания в разных регионах мира показывают, что алюминиевые сплавы подвержены различным типам коррозии, в первую очередь, питтинговой [1]. Пыль и грязь на поверхности образцов могут ускорять коррозию за счёт поглощения влаги и соединений серы из атмосферы, и с течением времени на поверхности образцов образуется кислая среда, которая дестабилизирует естественный оксид алюминия [2]. Для защиты алюминия и его сплавов используются органические ингибиторы коррозии, например, триазолы и карбоксилаты [3, 4]. Эти ингибиторы можно использовать на стадии наполнения конверсионных покрытий для увеличения их защитных свойств. В связи с этим, целью настоящей работы являлась оценка защитной способности бесхроматного ингибированного покрытия ИФХАНАЛ-3 [5, 6] на алюминиевых сплавах различных систем легирования в условиях тропического климата.

Натурные испытания эффективности применения покрытий для защиты алюминиевых сплавов проводились в течение 36 мес. с апреля 2019 г. по апрель 2022 г. на коррозионной испытательной станции (КИС) Тропического центра в пригороде Ханоя, станция Хоа Лак, Вьетнам. Как показано в [7, 8], климат в этом регионе Вьетнама характеризуется как влажный тропический, а атмосферу можно классифицировать в соответствии с ГОСТ 9.039 как условно-чистую.

В условиях тропического климата наличие марганца в составе сплава АМц приводит к тому, что

уже в течение первого месяца испытаний на образцах появились многочисленные питтинги. По итогам 3 лет испытаний на каждом образце сплава АМц образовалось по 40-50 мелких питтингов (рис. 1). Ингибированное покрытие ИФХАНАЛ-3 защищает образцы сплава АМц от коррозии в течение 2 лет. При этом количество питтингов не превышало 2-3 штук на образец и эти питтинги были сосредоточены у краёв образцов.



Рис. 1. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве АМц после 36 мес. натурных испытаний на КИС Хоа Лак, Ханой, Вьетнам.

Алюминиевый сплав АМг3 (система Al-Mg) показывает наибольшую коррозионную стойкость среди всех исследованных сплавов. Первые коррозионные поражения на образцах сплава без покрытия появились на 9-12 мес. испытаний (рис. 2). На образцах с ингибированным покрытием ИФХАНАЛ-3 к концу 1 года испытаний наблюдалось

посветление покрытия, затем на нём образовались отдельные питтинги. На 3 год испытаний на образцах с покрытием ИФХАНАЛ-3 выявлены отдельные питтинги, как у края образца, так и на самом покрытии.



Рис. 2. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве АМг3 после 36 мес. натуральных испытаний на КИС Хоа Лак, Ханой, Вьетнам.

Образцы медьсодержащего сплава Д16 (система Al-Mg-Cu) без покрытия показали наименьшую коррозионную стойкость среди всех исследованных алюминиевых сплавов. Первые коррозионные поражения появились на третий месяц испытаний, а на третий год испытаний многочисленные питтинги и язвы заняли 50% и более поверхности образцов (рис. 3). На образцах с покрытием ИФХАНАЛ-3 первые дефекты обнаружены на 9-й месяц испытаний. На изображениях образцов после 3 лет испытаний видно, что коррозия покрытий идёт преимущественно у краёв образцов, тогда как в центре образцов коррозионных поражений меньше. Всего на третий год испытаний питтинги и язвы заняли 10-20% поверхности образцов с покрытием.



Рис. 3. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве Д16 после 36 мес. натуральных испытаний на КИС Хоа Лак, Ханой, Вьетнам.

Согласно ГОСТ 9.311-87, покрытия на сплавах АМц и АМг3 показывают защитный эффект в 7 и более баллов после 3 лет испытаний в тропическом климате. На медьсодержащем алюминиевом сплаве Д16 покрытию даны высокие баллы в течение первого года испытаний.

Список литературы

1. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. Монография, Тамбов: изд-во Першина Р.В., 2016. – 555 с
2. A.R. Mendoza, F. Corvo. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals. // Corrosion Science – Volume 42 – 2000 – P. 1123-1147
3. Yu.I. Kuznetsov. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – Volume 5, no. 4 – 2016 – P. 282–318.
4. Yu.I. Kuznetsov. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part III. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminum alloys. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – Volume 9, no. 4 – 2020 – P. 1142-1168
5. Kuzenkov Y.A., Chugunov D.O., Oleynik S.V., Voititsky V.L. Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – Volume 11, no. 2 – 2022 – P. 541-552.
6. Kuzenkov Yu A., Anufriev N.G., Oleinik S.V., Ty Fan Ba, Filichev N.L., Karpov V.A. Corrosion Protection of Aluminum Alloys AMg3 and D16 with Chromate-Free Conversion Coatings in a Tropical Marine Climate // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces – Volume 56, no. 7 – 2020 – P. 1315-1320.
7. Карпов В.А., Ивонин В.Н., Ты Минь Тиен, Тимонин В.А., Михайлова О.Л., Ковальчук Ю.Л., Фам Зуй Нам, Ха Хыу Шон. Определение коррозионности атмосферы на испытательных станциях Тропического центра и в некоторых районах Вьетнама. // Коррозия: материалы, защита – 2014 – №9 – С.1-7.
8. Ануфриев Н.Г., Кузенков Ю.А. Коррозионность тропической атмосферы Южного Вьетнама // Практика противокоррозионной защиты – 2022 – Том 7, №4 – С.7-18.

УДК 620.197.3

Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И., Вершок Д.Б., Чиркунов А.А.

Послойное формирование защитных слоев органических ингибиторов коррозии на поверхности технически чистого магния

Лучкина Виктория Александровна — к.х.н. научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов;

Кузнецов Юрий Игоревич — д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, руководитель научного направления «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления»;

Вершок Дмитрий Борисович — к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов;

Чиркунов Александр Александрович — к.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических основ ингибирования коррозии металлов

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

В настоящей работе исследовано влияние послойной модификации в растворах олеата натрия и 8-гидроксихинолина на коррозионную стойкость технически чистого магния с различной толщиной и составом оксидно-гидроксидного слоя. Показано, что последовательная адсорбция ингибиторов из водных растворов на химически обезжиренном магнии обеспечивает продолжительную защиту металла во влажной атмосфере, при этом наблюдается важная роль определенной последовательности в нанесении веществ.

Ключевые слова: магний, ингибиторы коррозии, атмосферная коррозия, олеат натрия, 8-гидроксихинолин

Layer-by-layer formation of organic corrosion inhibitors on the technically pure magnesium surface

Luchkina V.A., Kuznetsov Yu.I., Vershok D.B., Chirkunov A.A.

Federal State Budgetary Institution of Science, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia, Russia, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31, building 4

In the present work influence of layer-by-layer modification in solutions of sodium oleate and 8-hydroxyquinoline on corrosion resistance of technically pure magnesium with different thickness and composition of oxide-hydroxide layer has been investigated. It is shown that sequential adsorption of inhibitors from aqueous solutions on chemically degreased magnesium provides prolonged protection of metal in a humid atmosphere and an important role of certain sequence in application of substances is observed.

Keywords: magnesium, corrosion inhibitors, atmospheric corrosion, sodium oleate, 8-hydroxyquinoline

Перспективным и активно развивающимся способом повышения эффективности действия ингибиторов коррозии (ИК) является использование технологии послойной модификации поверхности («layer-by-layer») в растворах ИК. Преимущества этого метода связаны с возможностью получения более эффективных и многофункциональных покрытий. Подобрав соответствующие модификаторы, можно сформировать системы покрытий способные повысить коррозионную стойкость, обеспечить антибактериальную защиту, биосовместимость, а в ряде случаев и придать покрытию способность к самозалечиванию [1]. К достоинствам этого метода можно отнести и возможность формирования бездефектных покрытий, за счет большого количества перекрывающих друг друга слоев, что положительно сказывается на стойкости магниевых сплавов.

Ранее, при исследовании смесевых ИК [2] было показано, что на Mg90 с воздушно-образованным оксидом наибольшими защитными свойствами обладала смесь 13 мМ олеата натрия (ОлН) и 3 мМ 8-гидроксихинолина (8-ГОХ). Поэтому в настоящей работе исследовано защитное последствие этих соединений при их послойном нанесении на поверхность Mg90. Для сравнительной оценки

эффективности послойной модификации были также получены соответствующие данные для слоев отдельных ингибиторов коррозии. Для послойной модификации использовались 3 типа образцов и электродов Mg90:

1. С воздушно-образованной оксидно-гидроксидной пленкой (ВО).

2. С оксидно-гидроксидной пленкой, образованной в процессе 10-минутного щелочно-фосфатного обезжиривания (Фос) [3].

3. С оксидно-гидроксидной пленкой, химически образованной в 5 М NaOH (Окс).

Защитное действие сформированных пленок оценивали посредством снятия анодных поляризационных кривых, методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и прямых коррозионных испытаний при периодической конденсации влаги. Во всех электрохимических исследованиях рабочим раствором служил боратный буфер pH 9.2 с добавлением 1 мМ NaCl и естественной аэрацией.

Проведенные испытания показали (Рис. 1), что, обработка технически чистого магния с естественной оксидной пленкой сначала в водном растворе 13 мМ ОлН, а затем в растворе 3 мМ 8-ГОХ обеспечивает более эффективную защиту, чем их отдельные слои.

Было установлено, что последовательность нанесения ингибиторов играла большую роль: если сплав обработать сначала в растворе хелатореанта, а после нанести карбоксилат, то защитное действие такого покрытия будет значительно ниже.

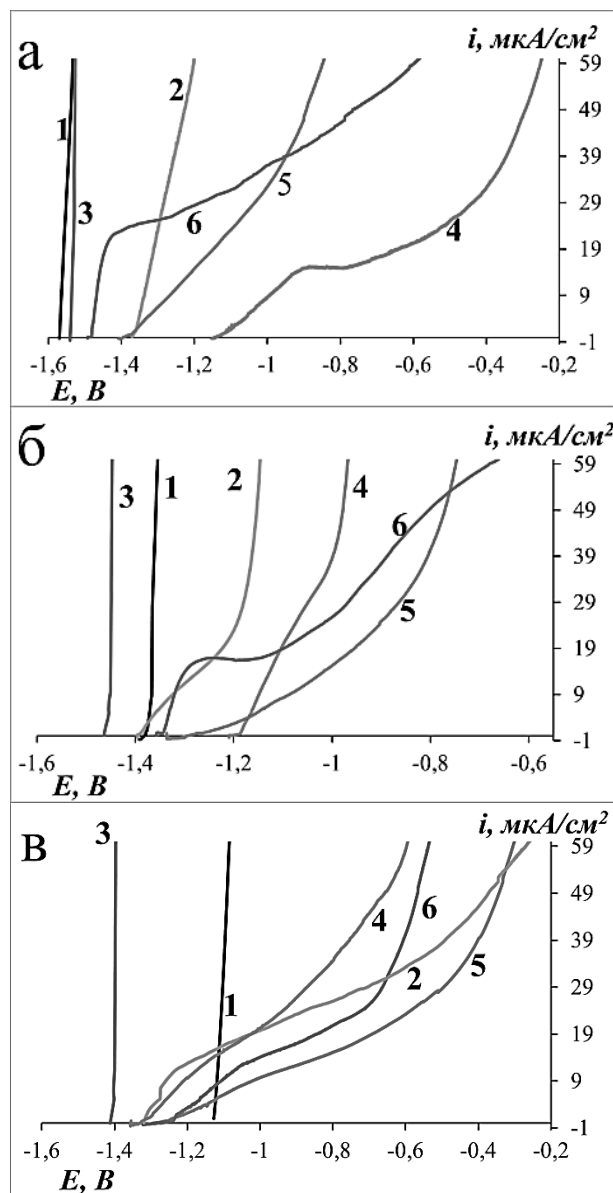


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем а — ВО, б — Fos, в — Окс, в боратном буфере (pH 9,2) + 1 мМ NaCl без — 1 и после 10 мин пассивации в растворах ИК: 2 — 13 мМ ОлН; 3 — 3 мМ 8-ГОХ; 4 — 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ; 5 — 13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ; 6 — 3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН. («+» — смешевая композиция, «//» — послойное нанесение)

Химоксидирование Mg90 в 5 М растворе щелочи существенно повышает эффективность пленок индивидуальных соединений и особенно 8-ГОХ. Это подтверждается данными СЭИ и результатами прямых коррозионных испытаний. Однако, в случае послойной модификации увеличение толщины

подслоя Mg(OH)₂ существенного влияния не оказывало. Тем не менее, согласно коррозионным данным максимальную по продолжительности защиту обеспечивали двухслойные покрытия 13 мМ ОлН с 3 мМ 8-ГОХ по сравнению с индивидуальными слоями не зависимо от предварительной подготовки (Рис.2).

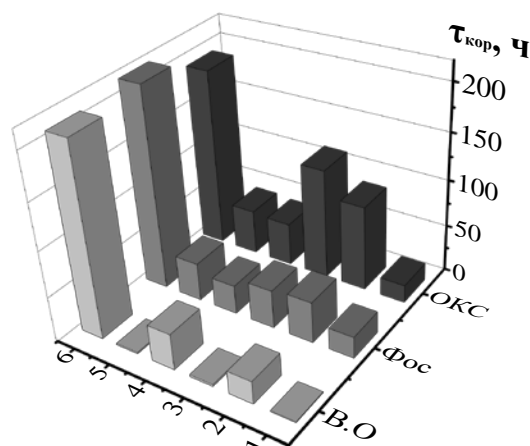


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний образцов Mg90 без (1) и после пассивации в растворах ингибиторов коррозии ($t_{\text{сушки}} 20^\circ\text{C}$): 2 — 13 мМ ОлН; 3 — 3 мМ 8-ГОХ; 4 — 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ; 5 — 3 мМ 8-ГОХ // 13 мМ ОлН 6 — 13 мМ ОлН // 3 мМ 8-ГОХ («+» — смешевая композиция, «//» — послойное нанесение)

Заключение

Последовательная адсорбция сначала олеата натрия, а затем 8-оксихинолина из водных растворов на химически обезжиренном Mg90 обеспечивает продолжительную защиту металла во влажной атмосфере, при этом важна последовательность в нанесении ингибиторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122011300078-1)

Список литературы:

- He LJ., Shao Y., Li SQ., Cui LY., Ji XJ., Zhao YB., Zeng RC. Advances in layer-by-layer self-assembled coatings upon biodegradable magnesium alloys // Science China-Materials. 2021. Vol. 64. №9. P. 2093–2106. DOI: 10.1007/s40843-020-166
- Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. Ингибирование коррозии сплава Mg90 композициями на основе олеата натрия. Ч. II. Хелатореанты и триалкоксисиланы // Коррозия: материалы защита. 2020. №9. С. 18–24. doi:10.31044/1813-7016-2020-0-9-18-24
- Luchkina V.A., Kuznetsov Yu.I., Vershok D.B., Chirkunov A.A., Salavatov N.A., Dement'eva O.V. Corrosion inhibition of Mg90 alloy by mixtures based on sodium oleate. Influence of oxide film thickness // Int. J. Of Corros. And Scale Inhib. 2020. Vol. 9. №4, P. 1607–1629. doi:10.17675/2305-6894-2020-9-4-26

УДК 620.197.3

Минькин М.С., Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И.

Водоотталкивающие и защитные свойства супергидрофобных покрытий на поверхности технически чистого магния

Минькин Михаил Сергеевич – инженер 1й категории лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

Лучкина Виктория Александровна – к.х.н., н.с. лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; masildik@mail.ru.

Кузнецов Юрий Игоревич, д.х.н., профессор, гл.н.с. лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

В данной работе было исследовано влияние и сравнительная оценка защитных и гидрофобных свойств покрытий, формирующихся при послойной адсорбции покрытий стеариновой и октадецилфосфоновой кислот и винилтриметоксисилана, а также смесевых композиций винилтриметоксисилана с этими кислотами. Экспериментально показано, что послойная модификация текстурированного Mg90 в растворах стеариновой кислоты и винилтриметокси силана увеличивает в 1,5 раза устойчивость супергидрофобных свойств и 2,4 раза защитных свойств, по сравнению с индивидуальной обработкой в стеариновой кислоте.

Ключевые слова: магний, коррозия, супергидрофобные покрытия, лазерное текстурирование.

Water-repellent and protective properties of superhydrophobic coatings on the surface of technically pure magnesium

Minkin M.S., Luchkina V.A., Kuznetsov Yu.I.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences

In this work, we studied the effect and comparative evaluation of the protective and hydrophobic properties of coatings formed during layer-by-layer adsorption of coatings of stearic and octadecylphosphonic acids and vinyltrimethoxy silane, as well as mixed compositions of vinyltrimethoxysilane with these acids. It has been experimentally shown that the layer-by-layer modification of textured Mg90 in stearic acid and vinyltrimethoxysilane increases the stability of superhydrophobic properties by 1.5 times and the protective properties by 2.4 times, compared with individual treatment in stearic acid.

Key words: magnesium, corrosion, superhydrophobic coatings, laser processing.

Введение

Применение магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности постоянно расширяется благодаря сочетанию таких качеств как легкость и прочность. Однако, низкая коррозионная стойкость магния, обусловленная весьма отрицательным электродным потенциалом и незначительной защитной способностью его оксидной пленки, во многих случаях может ограничивать условия эксплуатации и существенно влиять на срок службы изделий из магниевых сплавов [1,2].

Одним из активно развивающихся способов противокоррозионной защиты является использование нетоксичных органических ингибиторов коррозии (ИК), способных при адсорбции на поверхности металла формировать гидрофобные и супергидрофобные (СГФ) покрытия, которые препятствуют формированию на ней устойчивой пленки влаги, тем самым снижая возможность электрохимической коррозии металла.

В литературе описано множество подходов для формирования СГФ покрытий. Большинство из них состоит из двух этапов, где на первом формируют полимодалную морфологию поверхности, а на втором проводят модификацию в растворах гидрофобизаторов. Для формирования полимодалной морфологии часто

используется обработка поверхности лазерным излучением [3,4]. Лазерная обработка сплавов Mg в ряде случаев повышает их прочность и коррозионную стойкость [3,5]. Поверхность непосредственно после лазерного текстурирования является супергидрофильной и требует дополнительной модификации в виде термообработки или нанесения гидрофобизирующего агента (ГФА) [3,6].

Экспериментальная часть

В качестве ГФА в настоящей работе использованы винилтриметоксисилан (ВТМС), а также стеариновая (СК) и октадецилфосфоновая (ОДФК) кислоты. Концентрация этанольных растворов ВТМС и СК составляла 10 ммоль/л. Для модификации сплава Mg90 с помощью ОДФК использовали раствор 1 ммоль/л в этаноле. Все исследования проводили на пластинах Mg90 (Mg — 99.9%, Fe — до 0.04%, Mn — до 0.03%, Al — до 0.02%, Ni — до 0.001%, Cu — до 0.004%, Si — до 0.009%, Cl — до 0.005%).

Образцы Mg90 перед обработкой зачищали на наждачной бумаге и обезжиривали ацетоном. Для создания равномерно шероховатой поверхности применялось лазерное текстурирование с помощью лазерного маркировщика ХМ-30 при параметрах, приведенных в таблице 1. Частицы магния, плохо сцепленные с поверхностью, удаляли ультразвуковой промывкой образцов в ацетоне (в течении 1 мин).

Таблица 1 — Параметры лазерного текстурирования Mg90, используемые для последующей модификации в растворах ГФА.

Название обработки	Параметры лазерного текстурирования					
	Скорость сканирования, мм/с	Мощность излучения, Вт	Частота излучения, кГц	Диаметр луча, мм	Расстояние между линиями, мм	Количество проходов
ЛТ	100	15	20	0,05	0,01	4

Подготовленные вышеописанными способами поверхности модифицировали в этанольных растворах ВТМС, СК или ОДФК в течение 60 мин с последующей сушкой 30 мин при температуре 65°C. Затем образцы выдерживали 30 мин на воздухе и проводили измерения краевого угла, оценку кинетики изменения СГФ свойств и коррозионные испытания.

Профилометрические измерения показали, что высота неровностей (h_n) на образцах Mg90 после зачистки наждачной бумагой составляет 1,99 мкм. В отсутствие модификации в растворах ГФА поверхность является гидрофильной ($\theta = 68^\circ$). После обработки таких образцов в растворах 10 мМ ВТМС, 10 мМ СК или 1 мМ ОДФК позволяет достичь только гидрофобного состояния ($\theta = 92, 100$ и 113° , соответственно), поскольку шлифовка наждачной бумагой не обеспечивает необходимой морфологии поверхности.

После лазерного текстурирования шероховатость поверхности возрастает: $h_n = 25,54$ мкм. Профилометрические измерения были подтверждены при помощи оценки поперечных шлифов поверхности, согласно которым высота неровностей составила ~ 2 мкм для зачищенной поверхности и ~ 30 мкм для текстурированной. Поверхность после обработки является супергидрофильной ($\theta = 0^\circ$), но модификация поверхности в растворах ГФА позволяет достичь СГФ состояния поверхности используя как раствор 10 мМ СК ($\theta = 155^\circ$), так и 1 мМ ОДФК ($\theta = 163^\circ$). В свою очередь для индивидуально наносимого раствора 10 мМ ВТМС не удалось добиться СГФ состояния - максимальный краевой угол составил 139° .

При послойном нанесении (//) 10 мМ СК и 10 мМ ВТМС наблюдалось увеличение СГФ свойств по сравнению с индивидуально нанесенной СК, как при СК//ВТМС, так и при ВТМС//СК ($\theta = 159, 160^\circ$ соответственно). Однако, при нанесении 1 мМ ОДФК // 10 мМ ВТМС и 10 мМ ВТМС // 1 мМ ОДФК улучшения по сравнению с индивидуально нанесенной ОДФК не наблюдалось ($\theta = 161, 162^\circ$ соответственно). Применение смесевых композиций сказывалось отрицательно на СГФ свойствах поверхностей как для смеси 10 мМ СК + 10 мМ ВТМС ($\theta = 151^\circ$), так и для смеси 1 мМ ОДФК + 10 мМ ВТМС ($\theta = 162^\circ$).

При экспозиции в дистиллированной воде покрытия ОДФК демонстрировали наибольшую стабильность, сохраняя свои СГФ свойства в течении 17 ч., наименьшую стойкость при экспозиции демонстрируют смесевые композиции СК + ВТМС

сохраняющие СГФ свойства лишь в течении 1 часа экспозиции. Результаты испытаний стойкости СГФ свойств покрытий при их выдерживании в дистиллированной воде представлены на рис. 1.

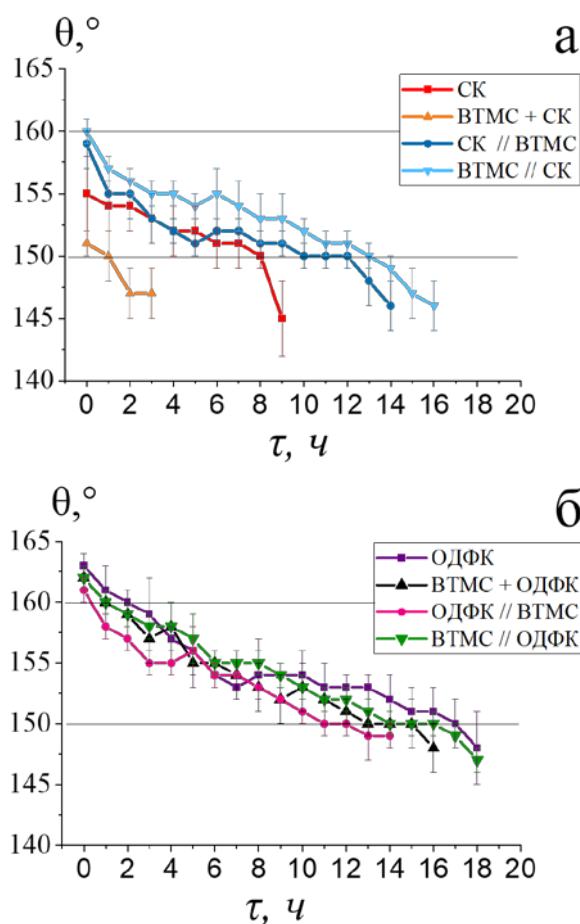


Рис. 1. Изменение θ во времени выдержки в дистиллированной воде на образцах Mg90, предварительно модифицированных в этанольных растворах 0.01 М СК (а) или 0.001 М ОДФК (б) с 0.01 М ВТМС («+» — смесевая композиция, «//» — послойное нанесение)

Сравнение двух способов (послойное нанесение и смесевая композиция) показало, что лучшими водоотталкивающими свойствами обладали покрытия, сформированные послойно, поэтому коррозионные испытания для смесевых композиций не проводились.

Согласно экспериментальным данным, наблюдалось наличие корреляции между

полученными данными о гидрофобности поверхностей и временем до появления первых признаков коррозии $\tau_{кор}$.

При коррозионных испытаниях в условиях камеры соляного тумана более продолжительную защиту, чем адсорбционные слои других индивидуальных ГФА, обеспечивало СГФ покрытие ОДФК, а также различные варианты их послойного нанесения (Рис. 2).

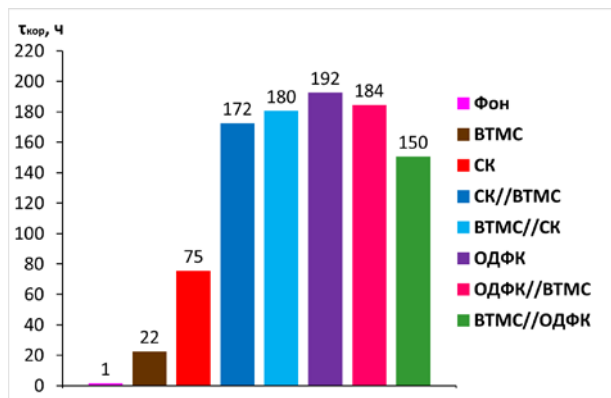


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний Mg90 в условиях камеры соляного тумана без (фон) и после модификации в этанольных растворах ГФА («+» — смешевая композиция, «//» — послойное нанесение)

Заключение

Обработка текстурированного Mg90 в этанольном растворе 1 мМ ОДФК позволяет получить более устойчивое СГФ покрытие с высокими защитными свойствами по сравнению с СК и ВТМС. Послойная

модификация текстурированного Mg90 в растворах 10 мМ СК и 10 мМ ВТМС увеличивает 1,5 раза устойчивость водоотталкивающих и 2,4 раза защитных свойств, по сравнению с индивидуальной обработкой в растворе СК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122011300078-1)

Список литературы

1. Hongguang Liu, Fuyong Cao, Guang-Ling Song, Dajiang Zheng et al. Review of the atmospheric corrosion of magnesium alloys // Journal of Materials Science & Technology. 2019. Vol. 35. Issue 9. P. 2003–2016.
2. Трофимов Н., Леонов А., Дуюнова В., Уридия
3. Литейные магниевые сплавы (обзор) // Научно-технический журнал "ТРУДЫ ВИАМ", 2016, № 12(48), С. 3-12
3. Ijaola A., Bamidele E., Akisin C., Bello I. et al Wettability Transition for Laser Textured Surfaces A Comprehensive Review // Surfaces And Interfaces, 2020, 21, 100802.
4. Dongsong Wei, Jinguo Wang, Huiyuan Wang, Yan Liu et al Anti-corrosion behaviour of superwetting structured surfaces on Mg-9Al-1Zn magnesium alloy // Applied Surface Science, 2019, 483, 1017–1026.
5. Singh A., Harimkar S. Laser Surface Engineering of Magnesium Alloys: A Review // JOM, 2012, 64, 6, 716-733.
6. Семилетов А., Кузнецов Ю., Чиркунов А. и др. Модификация поверхности сплава АД31 октадецилфосфоновой кислотой для его защиты от атмосферной коррозии // Коррозия: материалы, защита, 2020, 5, 13–20

УДК 620.193.47

Осетров А.Ю., Зарапина И.В., Лужнова Д.А.

Исследование защитной эффективности никелевых покрытий на стали

Осетров Александр Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры; ksanset@list.ru

Зарапина Ирина Вячеславовна – к.х.н., доцент кафедры;

Лужнова Дарья Андреевна – магистрант,

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,

Россия, Тамбов, 392000, ул. Советская, д. 106/5, помещение 2.

*В статье описан процесс нанесения никелевого покрытия на мелкие стальные детали, подобраны оптимальные параметры и состав электролита с добавлением коллоидного графита. Определены такие показатели полученного покрытия, как толщина и пористость. Установлено, что скорость коррозии на образцах с покрытием в 2,5 раза ниже, чем на образцах без покрытия, и защитный эффект составляет 69%.
Ключевые слова: никелевое покрытие, скорость коррозии, защитный эффект.*

Investigation of the protective effectiveness of nickel coatings on steel

Osetrov A.Yu., Zarpina I.V., Luzhnova D.A.

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

The article describes the process of applying a nickel coating to small steel parts, taking into account the optimal parameters and composition of the electrolyte with the addition of colloidal graphite. Such indicators of the obtained coating as thickness and porosity are determined. It has been established that the rate of obtaining samples with a coating is 2.5 times lower than on samples without coatings, and the protective effect is 69%.

Key words: nickel plating, corrosion rate, protective effect.

Введение

Металлы и их сплавы являются важными современными конструкционными материалами, среди которых особенно популярны чугуны и стали разных марок за счёт их относительной дешевизны, но и они не лишены недостатков. Железосодержащие сплавы подвержены разрушению в определённых средах, что делает их защиту от коррозии актуальной проблемой.

Один из способов решения указанной проблемы – нанесение металлических покрытий [1-3].

Металлические покрытия получают несколькими способами: электроосаждением (гальванический способ), металлизацией (покрытие расплавленным металлом), путем погружения в горячий металл (горячий способ), термодиффузионным насыщением поверхностного слоя, плакированием, методом вакуумной конденсации, химическим, контактным и т.д.

По способу защиты металлические покрытия делятся на катодные и анодные. В обычных условиях катодные покрытия обеспечивают механическую защиту, изолируя основной металл от агрессивной среды, поэтому основное требование к катодным покрытиям – беспористость. Анодные покрытия защищают металл изделия главным образом электрохимически. В месте взаимодействия металл покрытия становится анодом и подвергается коррозии, а участки основного металла играют роль катодов и не разрушаются, до тех пор, пока сохраняется контакт покрытия с защищаемым металлом и через систему пропускается достаточный ток. Поэтому степень пористости анодных покрытий не играет почти никакой роли.

В связи с тем, что мелкие детали часто очень тяжело индивидуально закрепить на различные приспособления при нанесении гальванического покрытия, для электроосаждения на мелкие детали чаще всего применяют ванны барабанного и колокольного типа. Детали загружаются насыпью (навалом). Благодаря постоянному перемешиванию обрабатываемых деталей покрытие распределяется равномерно по всей их поверхности. Для того чтобы осуществить процесс электрохимического осаждения металла, покрываемые детали должны пройти предварительную подготовку (обезжиривание, травление, активацию и т.д.), после чего они закрепляются на специальные приспособления и погружаются в раствор электролита, содержащий ионы наносимого металла. Затем детали подключают к отрицательному полюсу источника постоянного тока, делая их катодом. В качестве анодов применяют пластины из наносимого металла, которые в ходе процесса электролиза растворяются, компенсируя тем самым убыль ионов наносимого металла из раствора. При пропускании через электролит постоянного электрического тока на катодах (покрываемых деталях) происходит разряд катионов и осаждение металла.

Увеличение износостойкости покрытий достигается путем введения специальных добавок [4, 5].

Цель работы заключается в исследовании защитной эффективности никелевых покрытий на мелких деталях, изготовленных из стали Ст20, полученных в присутствии коллоидного графита.

Для ее достижения были поставлены и решены следующие задачи:

1. Подбор состава электролита и оптимальных условий для получения гальванических покрытий из никеля.

2. Подбор оптимальных параметров для проведения процесса формирования никелевого покрытия на защищаемой поверхности в присутствии коллоидного графита.

3. Проведение оценки механических и физико-химических параметров никелевого покрытия, полученного электрохимическим способом в присутствии суспензии коллоидного графита.

Экспериментальная часть

Была собрана установка для нанесения гальванического покрытия из никеля на мелкие детали насыпью (рис. 1). Установка включает в себя электролизер из акрилового стекла толщиной 5 мм, в который помещается вращающийся каркас, обтянутый мелкой латунной сеткой и подключен к отрицательному источнику постоянного тока. Растворимыми анодами служат металлические пластинки из никеля. Особенностью установки является возможность управлять технологическими параметрами процесса никелирования. Блок управления позволяет менять скорость вращения катода, регулировать длительность проведения процесса. Сам электролизер помещается в термостат, благодаря чему есть возможность проводить процесс при различной температуре.

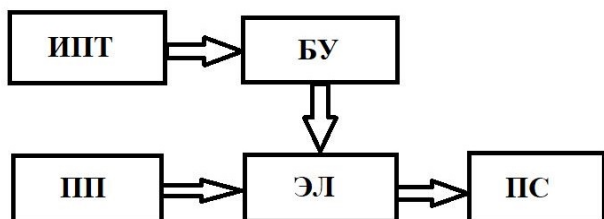


Рис. 1. Схема установки для никелирования: ПП – подготовка поверхности; ЭЛ – электролизер; ПС – промывка и сушка; ИППТ – источник постоянного тока; БУ – блок управления.

Исследования проводились на образцах стали марки Ст20, которые представляют собой плоские шайбы с внешним диаметром 2,38 см с общей площадью защищаемой поверхности 10 см².

Рабочий раствор электролита готовили методом последовательного добавления Н₃ВО₃ (35 г/л), Na₂SO₄ (70 г/л) и NiSO₄ (120 г/л) при температуре 70-75° С. Последним добавляется NaCl (40 г/л), но уже при комнатной температуре. Значение pH составляет 5,5. В ходе выполнения работы было произведено покрытие четырех партий деталей – в электролите никелирования без добавок, в электролите с содержанием суспензии коллоидного графита с массовым содержанием, равным 0,1, 1,0 и 10,0 масс.%.

Получение суспензии коллоидного графита проводились путем электрохимической эксфолиации материала электродов, изготовленных из электроконтактного графитового материала.

Частота вращения барабана была равна 28 об/мин, время испытания 40 мин. Плотность тока был выбрана с учётом площади всех деталей, умноженной на площадь той части барабана, что опущена в электролит и составила 1,5 А/дм². Температура раствора электролита 20 °С.

Качество сцепления покрытия с основным металлом проводили согласно ГОСТ 9.302-88. На поверхность контролируемого покрытия острием (твёрдость материала острия должна быть выше твёрдости покрытия) нанесли не менее трех параллельных рисок с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним не менее трех параллельных рисок. Риски нанесли в одном направлении острием, установленным под углом 30°, глубиной до основного металла. Отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов не наблюдалось. Все образцы показали хорошую адгезию, различий между качеством сцепления на образцах не выявлено.

Толщину покрытия оценивали методом капли. Образцы обезжирили этиловым спиртом, затем на поверхность покрытия нанесли каплю раствора (хлорид железа (III) с концентрацией 300 г/л, сульфат меди с концентрацией 100 г/л) и выдерживали в течение 30 секунд. Затем каплю насухо удалили фильтровальной бумагой. После на то же место нанесли следующую каплю и процедуру повторяют до появления розового пятна. Толщина покрытия в микрометрах вычисляется по следующей формуле:

$$H = H_k(n - 0,5)$$

где H_k – толщина покрытия, снимаемая одной каплей раствора за определенное время, мкм (для никелевого покрытия и температуре воздуха 20 °С равно 0,69 мкм),

n – количество капель, израсходованное на растворение покрытия.

Средняя толщина покрытия, осадившегося за 40 мин на деталь, составила 9 мкм. Различия толщин покрытий в присутствии коллоидного графита и без него не наблюдалось.

Пористость покрытия определяли методом погружения. Предварительно образцы обезжиривали этиловым спиртом, поверхность никеля активировали в растворе соляной кислоты, затем детали промыли дистиллированной водой и высушили. После детали погрузили в раствор 32 (гексацианоферрат калия – 3 г/л, хлорид натрия – 10 г/л) и выдержали в нём в течение 5 мин. На контролируемой поверхности подсчитали число синих точек, соответствующих числу пор. Оно составило в среднем 130 на 10 см² для образцов, полученных в рабочем растворе никелирования и 80 на см² в присутствии 10 масс.%. При меньшем содержании графита. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что добавление в электролит никелирования суспензии коллоидного нанографита снижает пористость покрытия в 1,5 раза.

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим способом в 3%-ном растворе хлорида натрия.

Скорость коррозии рассчитывалась по следующей формуле:

$$K = (m_0 - m_1) / S\tau,$$

где m_0 – масса образца до проведения коррозионных испытаний,

m_1 – масса образца после проведения коррозионных испытаний,

S – площадь испытуемой детали,

τ – время проведения коррозионных испытаний, 7 сут.

Защитный эффект покрытия Z определялся из разницы между скоростями коррозии образца с покрытием и без покрытия по формуле:

$$Z = (K_{б.п.} - K_{с.п.})100\% / K_{б.п.},$$

где $K_{б.п.}$ – скорость коррозии образца без покрытия,

$K_{с.п.}$ – скорость коррозии образца с покрытием.

Величина скорости коррозии и защитный эффект представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость скорости коррозии и защитного эффекта от содержания графита

Концентрация суспензии коллоидного графита, масс.%	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Защитный эффект, %
–	0,16752	–
0,1	0,06299	67
1,0	0,06432	69
10,0	0,06499	68

Заключение

Было установлено, что скорость коррозии на образцах с покрытием в 2,5 раза ниже, чем на образцах без покрытия и защитный эффект составляет 69 %.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что оптимальное содержание суспензии

коллоидного графита находится в интервале от 1,0 до 10,0 масс. %.

Если говорить о механизме вышеописанных явлений, то можно сделать предположение о том, что введение суспензии коллоидного графита влияет на кинетику роста кристаллических центров, т.е. полученное покрытие состоит из мелких плотноупакованных кристаллов, благодаря чему и скорость коррозии, и пористость покрытия значительно снижаются.

Список литературы

1. Функциональная гальванотехника: учебное пособие / В. И. Мамаев. – Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013. – 208 с.

2. Некоторые вопросы нанесения защитных никелевых покрытий / А.А. Рыбина, П.А. Чеботарев, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина // «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича: материалы II-ой Международной конференции 27–29 октября 2021 года. – Тамбов, Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2021. – С. 226-230 (364 с).

3. Определение оптимальной величины плотности тока при нанесении никелевых покрытий / А.А. Рыбина, П.А. Чеботарев, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции; ФГБОУ ВО «ТГТУ», 11–12 ноября 2021 г. – Тамбов: Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2021. – С. 175 – 177. (208 с.)

4. Кругликов С.С., Волков В.А. Включения серы в никелевые покрытия // Электрохимия. – 1970. – Т.4, №7. – С. 1033-1036.

5. Никелевые покрытия с высокодисперсной фазой технического углерода // Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, С.В. Водопьянова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №21. – С. 306-308.

УДК 620.197.3

Панова А.В., Авдеев Я.Г.

Влияние катионов Fe(II) и Fe(III) на коррозию углеродистой стали в смеси соляной и фосфорной кислот

Панова Анастасия Викторовна, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; e-mail: panova.nastuha44@yandex.ru;

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; e-mail: avdeevavdeev@mail.ru;

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Коррозия углеродистой стали 08ПС изучена в широком диапазоне температур $t = 25-100^\circ\text{C}$ в 1 М HCl + 1 М H₃PO₄, ингибированной смесью ИФХАН-92 + KNCS + уротропин, в присутствии высоких концентраций солей Fe(III) и Fe(II), а также при их совместном содержании. Показано, что в условиях эксперимента исследуемый ингибитор коррозии обеспечивает эффективную защиту стали в 1 М HCl + 1 М H₃PO₄ даже в случае наличия в ней солей Fe(III), Fe(II) или их смесей.

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, триазолы, углеродистая сталь, соляная кислота, фосфорная кислота, хлорид железа (III), фосфат железа (III), хлорид железа (II), фосфат железа (II).

Effect of Fe(II) and Fe(III) cations on corrosion of carbon steel in a mixture of hydrochloric and phosphoric acids

Avdeev Ya.G., Panova A.V.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119071 Russian Federation

Corrosion of carbon steel 08PS was studied in a wide temperature range $t \square 25-100^\circ\text{C}$ in 1 М HCl + 1 М H₃PO₄ inhibited by a mixture of IFKhAN-92 + KNCS + urotropine in the presence of high concentrations of Fe(III) and Fe(II) salts, as well as when they are kept together. It is shown that, under experimental conditions, the studied corrosion inhibitor provides effective protection of steel in 1 М HCl + 1 М H₃PO₄ even in the presence of Fe(III), Fe(II) salts or their mixtures.

Key words: acid corrosion, corrosion inhibitors, triazoles, carbon steel, hydrochloric acid, phosphoric acid, iron(III) chloride, iron(III) phosphate, iron(II) chloride, iron(II) phosphate.

Важным технологическим требованием, предъявляемым к ингибиторам кислотной коррозии сталей, является способность сохранять эффективное защитное действие в случае накопления в коррозионной среде солей Fe(II) и, особенно, солей Fe(III). В противном случае, при длительной эксплуатации кислотных растворов, контактирующих со стальными конструкциями или продуктами, образующимися в результате их коррозии, в них будут накапливаться соли Fe(II) и Fe(III), что определит слабую ингибиторную защиту металла в таких условиях.

Решение этой проблемы видится нам в поиске альтернативных ингибированных кислых сред, устойчивых к накоплению в них катионов Fe(III). Ранее нами показано [1], что во многом уникальными в этом отношении являются кислые среды, содержащие фосфат анионы. Применяя в этих средах композиционные ингибиторы, содержащие 3-замещенное производное 1,2,4-триазола – ИФХАН-92, возможно существенно подавлять коррозию сталей даже в случае значительного накопления в них солей Fe(III). При этом оставлен без внимания вопрос устойчивости таких композиционных ингибиторов к присутствию в растворе солей Fe(II), которые

обязательно будут накапливаться в нем в ходе его производственной эксплуатации.

Представляется важным выявить влияние катионов Fe(II) и совместного присутствия катионов Fe(II) и Fe(III) на коррозию углеродистой стали в смеси соляной и фосфорной кислот, ингибированной смесью ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400), которая существенно замедляет коррозию сталей в этой среде даже в случае накопления в ней солей Fe(III).

Объекты и методы исследования

Скорость коррозии углеродистой стали 08ПС (состав, в % по массе: С – 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 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ определяли по потере массы образцов ленты размером 50 мм × 20 мм (не менее 3 образцов на точку) 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.

Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» (HCl и H₃PO₄) и дистиллированную воду. Растворы фосфорной кислоты, содержащие соли Fe(III), получали реакцией Fe(OH)₃, осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl₃, с избытком H₃PO₄. Для приготовления раствора

хлорида Fe(III) использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Растворы HCl и H_3PO_4 , содержащие, соответственно, FeCl_2 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, готовили растворением восстановленного железа (ч.) в избытке HCl и H_3PO_4 . Использовали свежеприготовленные растворы.

Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворы кислот его вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0,24 моль/л.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В 1 М HCl + 1 М H_3PO_4 скорость коррозии стали 08Пс (k) увеличивается с повышением температуры (t). Повышение t на 75°C ускоряет коррозию в 820 раз (таблица 1). Присутствие в этой коррозионной среде 0,05 М Fe(III) при $t \leq 60^\circ\text{C}$ стимулирует коррозию

стали, но при более высоких t – незначительно замедляет. Ускорение коррозии в результате присутствия солей Fe(III) максимально наблюдается при 40°C и достигает в 2,4 раза. Введение в такие растворы дополнительной добавки 0,05-0,25 М Fe(II) практически не влияет на k стали. Наличие в коррозионной среде индивидуального Fe(II) также существенно не сказывается на коррозии стали. Лишь при 25°C следует отметить снижение k стали в результате присутствия в коррозионной среде 0,30-0,50 М Fe(II). При $t \leq 60^\circ\text{C}$ коррозия стали в растворе, содержащем 0,25 М Fe(II) + 0,05 М Fe(III), происходит быстрее, чем в среде, содержащей 0,30 М Fe(II), что является результатом стимулирующего действия катионов Fe(III). При более высоких t такой эффект не наблюдается.

Таблица 1. Скорости коррозии стали 08Пс в 1 М HCl + 1 М H_3PO_4 в присутствии солей Fe(II) и Fe(III).

$C_{\text{Fe(II)}}$, М	$C_{\text{Fe(III)}}$, М	Температура, °C				
		25	40	60	80	100
Фон						
0	0	1,2	2,5	24	370	980
0	0,05	1,6	6,0	31	350	970
0,05	0,05	1,8	6,0	36	350	970
0,10	0,05	1,8	6,0	36	350	970
0,15	0,05	1,8	6,0	36	350	970
0,20	0,05	1,8	6,0	36	360	970
0,25	0,05	1,8	6,0	36	380	970
0,30	0	0,85	2,5	28	380	970
0,50	0	0,84	2,5	26	370	930
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина						
0	0	0,27	0,31	0,53	0,85	2,7
0	0,05	0,29	0,68	0,98	2,4	13
0,05	0,05	0,29	0,53	0,71	2,5	14
0,10	0,05	0,29	0,55	0,78	1,6	14
0,15	0,05	0,30	0,48	0,73	1,9	12
0,20	0,05	0,33	0,45	0,68	2,4	12
0,25	0,05	0,34	0,42	0,62	2,5	8,4
0,30	0	0,19	0,14	0,34	1,2	2,7
0,5	0	0,19	0,21	0,28	0,85	2,7

В 1 М HCl + 1 М H_3PO_4 добавка композиционного ингибитора 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина эффективно защищает сталь 08Пс, замедляя коррозию в 4,4-440 раз (табл. 1). Присутствие в этой среде 0,05 М Fe(III) ухудшает защитное действие трехкомпонентного ингибитора, при этом k стали составляет 0,29-13 г/(м²·ч), против 0,27-2,7 г/(м²·ч) без него. Дополнительное присутствие в растворе 0,05-0,25 М Fe(II) при $t \leq 60^\circ\text{C}$

снижает k стали, но при более высоких t его влияние на коррозию стали менее значимо. Во всех рассмотренных выше системах для трехкомпонентной композиции при $t = 25-100^\circ\text{C}$ максимум эффективности защитного действия не ниже 80°C, что также позволяет характеризовать ее как высокотемпературный ингибитор. В 1 М HCl + 1 М H_3PO_4 , содержащей индивидуальные соли Fe(II), в диапазоне $t = 25-100^\circ\text{C}$ величины $k \leq 2,7$ г/(м²·ч), что

позволяет говорить об отсутствии их негативного действия на коррозию. В самых жестких условиях ($t = 100^\circ\text{C}$) $k \leq 14$ г/(м²·ч), что является удовлетворительным результатом, учитывая высокую температуру коррозивной среды. Более важно, с практической точки зрения, что при $t \leq 80^\circ\text{C}$ в этой среде $k \leq 2,5$ г/(м²·ч).

Заключение

Композиционный ингибитор ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400) обеспечивает эффективную защиту углеродистой стали в 1 М HCl + 1 М H₃PO₄, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), а также при их совместном присутствии. Полученные результаты важны с практической точки зрения, поскольку на основе раствора смеси HCl и H₃PO₄ предложен ингибированный кислотный состав для травления и очистки углеродистых сталей, устойчивый к накоплению солей Fe(III) и Fe(II). Оптимальный режим эксплуатации такого раствора при

температурах до 80°C включительно. При этом, даже в случае перегрева такого состава до температуры 100°C, трехкомпонентный ингибитор коррозии позволяет обеспечить удовлетворительную защиту стали.

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022-2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

Список литературы

1. Авдеев Я.Г., Панова А.В., Андреева Т.Э., Кузнецов Ю.И. Влияние солей Fe(III) на защиту сталей в растворах минеральных кислот ингибиторами коррозии. // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 11. – С. 32–40. doi: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-32-40.

УДК 614.841.2.001.5

Петрилин Д.А., Ащеулова И.И., Реформатская И.И.

Влияние различных видов обработки на скорость равномерной и локальной коррозии для стали Ст3

Петрилин Дмитрий Андреевич – адъюнкт ФПНПК; petrilind@mail.ru.

Ащеулова Ирина Ивановна – к.х.н., доцент кафедры ПГиЭБ (в составе УНК ПГиЭБ);

Реформатская Ирина Игоревна – д.х.н., профессор, профессор кафедры ПГиЭБ (в составе УНК ПГиЭБ);

ФГБОУ ВО «Академия Государственной противопожарной службы МЧС России», Россия, Москва.

В статье приведены особенности коррозии и образования пиррофорных отложений на поверхности металлического оборудования. В качестве метода защиты рассматривается обработка поверхности оборудования антикоррозионным лакокрасочным покрытием. Были проведены эксперименты по определению эффективности различных защитных многослойных составов. По результатам испытаний рассчитаны основные показатели коррозионного процесса и построены соответствующие зависимости. Сделаны выводы о качестве разрабатываемых покрытий.

Ключевые слова: коррозия, пиррофорные отложения, нефтяной резервуар, противокоррозионная защита.

The effect of various types of processing on the rate of uniform and local corrosion for steel St3

Petrilin D.A.¹, Ascheulova I.I.¹, Reformatskaya I.I.¹

¹ State Fire Academy of Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the features of corrosion and the formation of pyrophoric deposits on the surface of metal equipment. As a method of protection, the surface treatment of equipment with an anticorrosive paint coating is considered. Experiments were conducted to determine the effectiveness of various protective multilayer compositions. Based on the test results, the main indicators of the corrosion process are calculated and the corresponding dependencies are constructed. Conclusions are made about the quality of the coatings being developed.

Key words: corrosion, pyrophoric deposits, oil tank, corrosion protection.

Введение

Вертикальный стальной резервуар (РВС) – один из основных видов оборудования, применяемого на объектах нефтегазовой отрасли промышленности. Основное назначение РВС – хранение нефти и нефтепродуктов. Данные вещества обладают химическими свойствами, оказывающими негативное влияние на целостность оборудования, с которым они контактируют. К проявлениям такого негативного влияния нефти и нефтепродуктов на оборудование относится коррозия. Она приводит к коррозионному и коррозионно-механическому износу технологической аппаратуры, что приводит к неспособности оборудования выполнять требуемые функции. Длительный срок эксплуатации оборудования (не ниже гарантийного) является одним из главных факторов, определяющих эффективное функционирование предприятий нефтегазовой отрасли.

Одним из основных химических элементов, входящим в состав нефти и нефтепродуктов, является сера. Содержание серы в нефти определяет ее качество как первичного продукта для изготовления топлива. Сера входит в состав нефти в виде соединений двух видов: активных (элементарная сера, сероводород и др.) и пассивных (сульфиды и дисульфиды железа).

При рассмотрении влияния химического состава нефти на контактирующее с ней оборудование, выясняется, что существенную роль в этом играет сероводород. Сероводород – коррозионно-агрессивное, высокотоксичное и пожароопасное вещество, вызывающее интенсивную коррозию железа и различных видов стали. Однако для металлического оборудования нефтегазовой отрасли опасен не только сам сероводород, но и продукты его коррозии. При

протекании коррозионного процесса во влажных газообразных сероводородсодержащих средах, характерных для верхних поясов РВС, возможно образование сульфидов железа различного состава и структуры. Механизм их образования описывают реакцией дегидросульфуривания с последующим химическим взаимодействием сероводорода с железом или его окислами [1, 2].

Сульфиды железа с общей формулой Fe_xS_y образуются в технологическом оборудовании, где обращаются вещества, содержащие сероводород, органические сернистые соединения, элементарную серу [1]. Например, наиболее опасным для аппаратуры является дисульфид железа FeS_2 – пирит. Помимо того, что данное вещество приводит к коррозионному износу оборудования, оно опасно тем, что является пиррофорным соединением. Накапливаясь в результате протекания коррозионных процессов внутри резервуаров с сернистой нефтью, пиррофоры склонны к самовозгоранию в кислородсодержащей среде. При этом наиболее активные пиррофорные отложения способны самовозгораться при климатически нормальной температуре атмосферного воздуха, другие же при условии некоторого начального повышения температуры.

Для образования активных пиррофорных отложений достаточно кратковременного воздействия сернистого водорода на железо или его окислы. Таким образом, при определенных значениях температуры и влажности пиррофоры склонны к самовозгоранию, то есть являются потенциальным источником пожаров и взрывов на территории объектов нефтегазовой отрасли промышленности.

В настоящее время существует и применяется с различной степенью эффективности несколько способов защиты металлического оборудования (в т. ч. нефтяных резервуаров) от коррозии и образования пиррофорных отложений. При этом не существует единого метода защиты от коррозии, обеспечивающего сохранность аппаратуры в различных условиях (характеристики хранимого продукта, режим работы и материал изготовления оборудования, климатические особенности размещения объектов нефтегазовой отрасли).

По причине относительно простой процедуры нанесения и экономической выгоде самым распространенным способом защиты РВС с сернистой нефтью от коррозии и образования пиррофоров является применение антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Однако у данного метода есть некоторые недостатки. Самым существенным является быстрая деградация защитного покрытия и дальнейшая неспособность выполнять свои функции.

Нарушение целостности антикоррозионного покрытия не просто способствует развитию коррозионного процесса в местах разрушения защитного материала. Через поры под покрытием накапливается влага, благодаря чему скорость коррозии увеличивается в несколько раз по сравнению с необработанной металлической поверхностью [3]. Даже на вид незначительные повреждения защитного материала способствуют резкому увеличению скорости образования коррозионных отложений на поверхности металла. Нанесенное покрытие становится бесполезным, требуется его замена. С этим связаны дополнительные сложности. РВС – оборудование с четко регламентированным режимом работы. Произвести ремонт и техническое обслуживание данной аппаратуры можно лишь в определенное время года. Также частая замена защитного антикоррозионного покрытия влечет за собой дополнительные временные и материальные затраты.

Опасность преждевременного разрушения защитного материала и развития под ним коррозии с образованием пиррофорных отложений заключается также в том, что обнаружить коррозию на внутренней поверхности работающего оборудования не представляется возможным. В таком случае часто о коррозионном повреждении оборудования становится известно только после наступления аварийной ситуации. Поэтому так важна длительная сохранность целостности слоя антикоррозионного покрытия. Именно величина периода сохранения покрытием целостности определяет эффективность действия того или иного защитного антикоррозионного материала.

В настоящее время для защиты оборудования применяется большое количество антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Однако практически ни одно из них не способно выполнять защитные функции в течение требуемого срока на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью. Покрытия быстро деградируют, коррозионный процесс усиливается. Самые эффективные покрытия экономически невыгодны в использовании. При этом даже их

применение не гарантирует полной защищенности оборудования от коррозии и образования пиррофорных отложений. В данной статье показана эффективность от применения различных вариантов многослойного лакокрасочного покрытия, разрабатываемого научным коллективом кафедры процессов горения и экологической безопасности (в составе УНК ПГиЭБ Академии ГПС МЧС России).

Экспериментальная часть

Для создания и дальнейшей проверки эффективности многослойного антикоррозионного покрытия использовали следующие компоненты:

- модель конденсата влаги, образующегося на внутренней поверхности кровли и стенок, контактирующих с парогазовым пространством РВС с сернистой нефтью (рН 5,8; $[Cl^-] - 34,8 \cdot 10^3$ мг/л; $[S^{2-}] - 69,773$ мг/л; $t = 40$ °С);
- раствор уротропина $C_6H_{12}N_4$ (технический марки С) [4] в этиловом спирте (хим. чистый) с концентрацией 25 г/л;
- электроизоляционный акриловый лак Plastic-71;
- раствор электроизоляционного акрилового лака Plastic-71 в этиловом спирте (хим. чистый) с концентрацией лака 75 % масс. (в соотношении 3:1);
- универсальная алкидная эмаль ПФ-115 «Май».

В лабораторных исследованиях использовали модель конденсата влаги, близкую по химическому составу к конденсату влаги, образующемуся на внутренней поверхности кровли и верхних поясов стенок РВС с сернистой нефтью. Модель конденсата влаги готовили следующим образом. Раствор NaCl с концентрацией хлорид-ионов $34,8 \cdot 10^3$ мг/л смешивали с раствором K_2SO_4 с концентрацией 69,773 мг/л. Требуемую кислотность раствора создавали методом подкисления/подщелачивания.

Для экспериментов использовали образцы 50x20x4 мм, вырезанные из резервуарной стали марки Ст3. Данный материал является самым распространенным при производстве РВС для хранения сернистой нефти. Образцы подготавливали к проведению испытаний следующим образом. Сначала их вырезали из листов металла, предоставленного одной из нефтебаз Самарской области. Затем зачищали от продуктов коррозии, шлифовали на абразивной бумаге с разным последовательно уменьшающимся размером зерна и обезжировали этиловым спиртом (рис. 1).

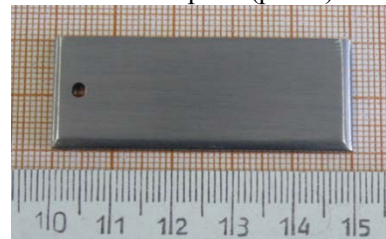


Рис. 1. Образец стали Ст3 для проведения исследований.

При разработке антикоррозионного материала применяли следующие виды обработки (Таблица 1). Для формирования защитного покрытия использовали промышленно- и лабораторно-созданные компоненты, наносили каждый слой покрытия либо с помощью кисти, либо окунаем.

Таблица 1. Виды обработки поверхности стали

№ п/п	Наименование	Способ нанесения	Способ реализации	Кол-во слоев
1	2	3	4	5
1.	Раствор уротропина $C_6H_{12}N_4$ с конц. 25 г/л (ингибирование)	окувание	опытное	1
2.	Лак Plastik-71 + этиловый спирт в соотношении 3:1 (грунтование)	кисть	промышленное/ опытное	1
3.	Лак Plastik-71 (покрытие)	кисть	промышленное	1; 2
4.	Универсальная алкидная эмаль ПФ-115 «Май» (краска)	кисть	промышленное	1

Помимо различных видов обработок на поверхность некоторых образцов была нанесена царапина, моделирующая местное нарушение целостности покрытия. Это сделано для выяснения влияния потери целостности разрабатываемого покрытия на показатели коррозионного процесса (скорость равномерной и локальной коррозии).

Для проверки эффективности защитного действия разрабатываемой композиции 24 образца стали Ст3 подвергли различным видам поверхностной обработки и поместили в модельную коррозионно активную среду. В специальные термостатируемые сосуды объемом 1 л наливали ~500 мл заранее

приготовленный модельный раствор. Затем через специально просверленные в образцах отверстия (рис. 1) пропускали тонкую леску, служащую подвеской. Образцы размещали в парогазовом пространстве таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и с самим раствором. Время испытаний образцов составляло ~3 месяца. Температуру раствора внутри сосудов регулировали при помощи термостата: часть времени образцы находились при комнатной температуре (~20 °С), остальное время при температуре 40 °С. Ниже представлены вид обработки, температура, место и срок размещения для каждого образца (Таблица 2).

Таблица 2. Условия лабораторных испытаний

№ образца	Место размещения	Вид обработки	Время испытаний, ч	
			Общее время	при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
1	Газовая фаза	БО	2061	421
2	Газовая фаза	И	2062	422
3	Газовая фаза	И + Г	2063	423
4	Газовая фаза	И + Г + П	2063	423
5	Газовая фаза	И + Г + 2П	2065	424
6	Газовая фаза	И + Г + П + Ц	2181	445
7	Газовая фаза	И + Г + 2П + Ц	2182	446
8	Газовая фаза	И + Г + К	2182	446

Примечание: БО – без обработки, И – ингибирование, Г – грунтование, П – 1 слой покрытия (лак Plastik-71), 2П – 2 слоя покрытия (лак Plastik-71), Ц – царапина, К – краска (эмаль ПФ-115 «Май»)

По окончании испытаний образцы вынимали из коррозионной среды и высушивали на воздухе с периодическим взвешиванием. После достижения постоянной массы приступали к удалению продуктов коррозии с поверхности образцов. В процессе очистки поверхности образцы несколько раз промывали струей дистиллированной воды и с помощью абразивных материалов, не повреждая металл, удаляли продукты коррозии. После завершения процедуры очистки образцы снова взвешивали и рассчитывали основные показатели коррозионного процесса: массовую убыль Δm , скорость равномерной K_p и локальной K_l коррозии.

Скорость локальной коррозии определяли по результатам изучения образцов при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32 с возможностью 1000-кратного увеличения. Графическое представление полученных результатов показано на (рис. 2-4).

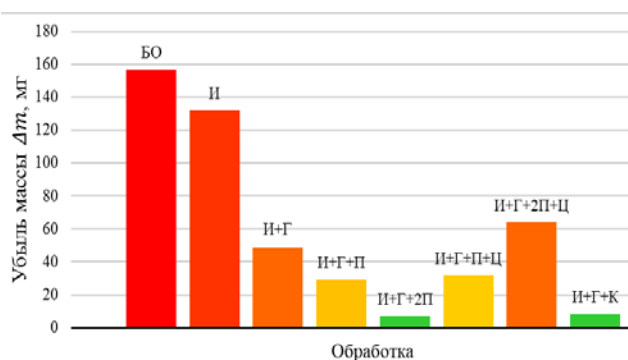


Рис. 2. Зависимость убыли массы образца Δm от вида обработки поверхности (газовая фаза, время испытаний ~3 месяца): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой покрытия; 2П – 2 слоя покрытия; Ц – царапина; К – краска.

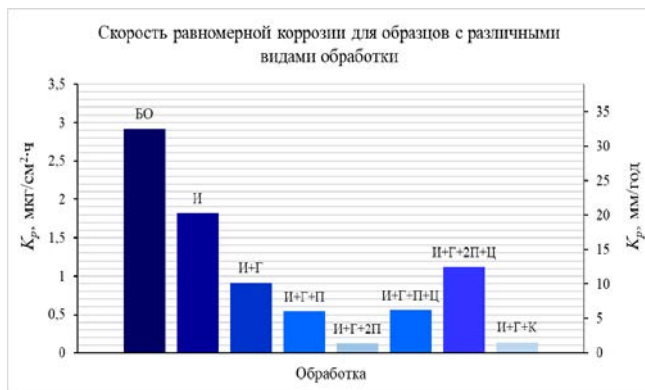


Рис. 3. Зависимость скорости общей коррозии K_p от вида обработки поверхности (газовая фаза, время испытаний ~3 месяца): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой покрытия; 2П – 2 слоя покрытия; Ц – цапанина; К – краска.

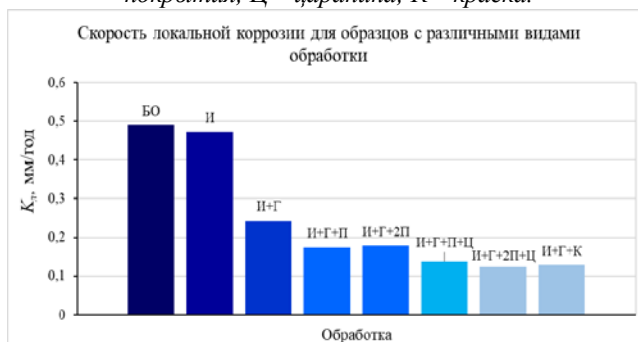


Рис. 4. Зависимость скорости локальной коррозии K_l от вида обработки поверхности (газовая фаза, время испытаний ~3 месяца): БО – без обработки; И – ингибирование; Г – грунтование; П – 1 слой покрытия; 2П – 2 слоя покрытия; Ц – цапанина; К – краска.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее эффективным является вид обработки, включающий следующие этапы:

- ингибирование (раствор уротропина $C_6H_{12}N_4$ с конц. 25 г/л);
- грунтование (лак Plastik-71 + этиловый спирт в соотношении 3:1);
- нанесение двух слоев покрытия (лак Plastik-71).

2. Обработка, включающая ингибирование, грунтование и нанесение промышленной краски также показала хорошие антикоррозионные свойства при трехмесячных испытаниях. Однако при более длительном контакте поверхности с коррозионно активной средой данный многослойный состав потеряет свою эффективность, поскольку исследованная краска пористая, и под ней уже через 3 месяца начинается коррозионный процесс, скорость которого с течением времени будет только увеличиваться.

3. Процапывание покрытия ухудшает его защитные свойства. Однако даже в этом случае скорость общей и локальной коррозии оказывается в несколько раз ниже, чем необработанной поверхности.

4. Лабораторные испытания показали высокую эффективность защитного действия предлагаемых видов обработки поверхности углеродистой стали, однако необходима верификация полученных результатов в реальных условиях эксплуатации оборудования. С этой целью в июле 2022 г. в резервуаре

с сернистой нефтью одной из нефтебаз Самарской области были размещены образцы резервуарной стали, поверхность которых была предварительно обработана разработанными композициями.

Заключение

При хранении сернистой нефти металлическое оборудование эксплуатируется в коррозионно-агрессивных условиях. Для того чтобы данная аппаратура безаварийно функционировала в течение требуемого срока, необходима ее качественная антикоррозионная защита. Эффективность современных способов противокоррозионной защиты не всегда удовлетворительна, что объясняется как высокоагрессивными условиями эксплуатации металла, так и особенностями используемых средств противокоррозионной защиты. В настоящее время для защиты внутренней поверхности РВС с сернистой нефтью наиболее широко применяется метод нанесения лакокрасочных покрытий. Однако современные защитные композиции часто не выдерживают высокоагрессивных условий, формирующихся в нефтяных резервуарах, что делает актуальной разработку новых защитных составов.

Проведенные лабораторные исследования показали эффективность обработки поверхности металлического оборудования многокомпонентным антикоррозионным лакокрасочным материалом. Некоторые варианты покрытия способны уменьшать скорость коррозии и процесса образования пиррофорных коррозионных отложений в несколько раз. Предварительные результаты длительных (~6 мес.) лабораторных испытаний подтверждают высокую эффективность разрабатываемых защитных лакокрасочных покрытий.

Для подтверждения результатов лабораторных испытаний в настоящее время проводятся натурные испытания разработанных композиций на оборудовании действующих резервуарных парков.

Список литературы

1. Бейлин, Ю.А. Коррозионные пиррофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью / Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, И.Р. Бегишев, Л.И. Филимонов, Б.А. Шишканов, И.И. Ащеулова, А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 290-295.
2. Бегишев, И.Р. Коррозия внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью и пиррофорные свойства образующихся отложений [Текст] / И.Р. Бегишев, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 44-50.
3. Сумарченкова, И.А. Анализ эффективности противокоррозионной защиты вертикальных цилиндрических резервуаров [Текст] / И.А. Сумарченкова, А.Н. Бояров, А.В. Глухов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т. 12, № 1 (2). – С. 532-535.
4. ГОСТ 1381-73. Уротропин технический. Технические условия [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт // СПС КонсультантПлюс. – Электрон. Дан. – М., 2021.

УДК 620.197.3

Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С., Графов О.Ю.

Пассивация оцинкованной стали алкилфосфонатными ингибиторами коррозии и октилтриэтоксисилоном

Рожков Андрей Сергеевич – студент; rozhkov_andrew@mail.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

Редькина Галина Владимировна – к.х.н., ведущий научный сотрудник;

Сергиенко Александра Сергеевна – младший научный сотрудник;

Графов Олег Юрьевич – к.х.н., научный сотрудник;

ФГБУ «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Исследована эффективность послойной пассивации оцинкованной стали с различной морфологией поверхности в водных и этанольных растворах октилтриэтоксисилона и алкилфосфоновых кислот с разными длинами алкилов для защиты от атмосферной коррозии. Показано, что наиболее высокими защитными и гидрофобными свойствами обладают фосфонат-силоксановые пленки, полученные в этанольных растворах алкилфосфоновых кислот с длинным алкилом на поверхности оцинкованной стали с предварительной лазерной обработкой.

Ключевые слова: оцинкованная сталь, ингибиторы коррозии, алкилфосфонаты, триалкоксисиланы, лазерная обработка, супергидрофобность

Passivation of galvanized steel with alkylphosphonic corrosion inhibitors and octyltriethoxysilane

Rozhkov A.S.¹, Redkina G.V.², Sergienko A.S.², Grafov O.Yu.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The efficiency of layer-by-layer passivation of galvanized steel with different surface morphology in aqueous and ethanol solutions of octyltriethoxysilane and alkylphosphonic acids with different alkyls for protection against atmospheric corrosion has been investigated. It was shown that phosphonate-siloxane films obtained in ethanol solutions of alkylphosphonic acids with long alkyl on the surface of galvanized steel with preliminary laser treatment have the highest protective and hydrophobic properties.

Key words: galvanized steel, corrosion inhibitor, alkylphosphonates, trialkoxysilanes, laser treatment, superhydrophobicity

Цинковые покрытия широко используются для противокоррозионной защиты стали. Однако в некоторых случаях может потребоваться дополнительная защита таких покрытий. В настоящее время актуальным направлением исследований является поиск безопасных и эффективных ингибиторов коррозии (ИК) оцинкованной стали взамен токсичным соединениям Cr(VI). Среди множества ИК особое внимание привлекают те, которые способны к самоорганизации на поверхностях металлов. К таким ИК относятся алкилфосфоновые кислоты (АФС_n) и их соли, обладающие высокой поверхностной активностью и способностью к самоорганизации благодаря своей дифильной структуре [1]. Они прочно хемосорбируются на поверхности металла, образуя тонкий фосфонатный слой, который является барьером, предотвращающим проникновение влаги и коррозивных ионов. Для повышения ингибирующей эффективности АФС_n возможно применение их совместно с другими ИК, например, триалкоксисилонами (ТАС), которые также склонны к самоорганизации на поверхности металлов, придавая им гидрофобные, противокоррозионные и адгезионные свойства [2]. Ранее в [3] предложен

способ получения супергидрофобных плёнок на оцинкованной стали, основанный на лазерной обработке ее поверхности с последующей послойной пассивацией в водном растворе додецилфосфоната натрия (АФС₁₂Na) и водно-спиртовых растворах ТАС (октилтриэтоксисилона (ОТЭС) или винилтриметоксисилона). Показано, что полимодальная шероховатость поверхности оцинкованной стали, полученная лазерной обработкой, позволяет достичь ее супергидрофобизации при послойной пассивации АФС₁₂Na и ТАС, а также повышения защитных свойств формируемых ими тонких плёнок. Такая обработка оцинкованной стали эффективно замедляла ее коррозию в атмосферах различной коррозивности. Несмотря на это существуют возможности повышения эффективности такой противокоррозионной обработки. Так, известно, что гидрофобные и защитные свойства алкилфосфонатных пленок зависят от ряда факторов, в числе которых длина углеводородной цепи в молекуле АФС_n и природа растворителя. Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование влияния природы растворителя в растворах АФС_n, а также строения их молекул, а

именно длины алкила, на защитные и гидрофобные свойства плёнок, формирующихся при послойной пассивации совместно с ОТЭС на поверхности оцинкованной стали с различной морфологией.

Исследования проводили на воздушно-окисленной и текстурированной лазером поверхности гальванически оцинкованной стали. Текстурирование проводили с помощью короткоимпульсного оптоволоконного иттербиевого лазера ХМ-30 (Китай). Пассивационную обработку оцинкованной стали проводили в 2,5 мМ водно-спиртовых растворах АФС_n (додецилфосфоновой кислоты (АФС₁₂) и АФС₁₂Na, гексил- и октилфосфоновой кислот (АФС₁₆ и АФС₁₈) при 40 °С в течении 1 ч. После этого образцы сушили при температуре 60 °С, а затем обрабатывали в 10 мМ водно-спиртовом растворе ОТЭС при тех же условиях. После обработки в растворе силана образцы сушили 1 ч при 150 °С. Морфологию поверхности, а также состав и строение поверхностных слоёв на цинковом покрытии до и после лазерной обработки исследовали методами профилометрии, оптической микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

(РФЭС). О защитных свойствах плёнок судили по результатам коррозионных испытаний в камерах тепла и влаги (КТВ) и соляного тумана (КСТ). Гидрофобные свойства образованных пленок оценивали по результатам измерений величине статического краевого угла смачивания (Θ_c) капель дистиллированной воды. О стабильности гидрофобных свойств пленок судили по изменению значения Θ_c во время коррозионных испытаний.

Установлено, что в этанольном растворе АФС₁₂ (содержащем 95% C₂H₅OH и 5% H₂O) на оцинкованной стали формируются алкилфосфонатные слои с более высокими гидрофобными и защитными свойствами, чем в водном растворе АФС₁₂Na (Таблица 1, Рис. 1). Важно отметить, что послойная пассивация оцинкованной стали в этанольных растворах АФС₁₂ и ОТЭС позволяет получить тонкие фосфонат-силоксановые пленки с супергидрофобными свойствами ($\Theta_c = 165 \pm 2^\circ$) даже без какого-либо предварительного текстурирования поверхности металла (Таблица 1).

Таблица 1 – Значения Θ_c на поверхности оцинкованной стали без и с лазерным текстурированием, обработанной в растворах АФС_n и ОТЭС

Состав ингибирующего раствора		$\Theta_c, ^\circ$	
Концентрация ИК, мМ	Содержание H ₂ O + C ₂ H ₅ OH, об. %	без текстурирования	с лазерным текстурированием
2,5 АФС ₁₂ Na	100,0 + 0,0	120±2	151±1
2,5 АФС ₁₂	5,0 + 95,0	132±1	164±1
2,5 АФС ₁₆	5,0 + 95,0	140±2	164±1
2,5 АФС ₁₈	5,0 + 95,0	151±2	165±1
10,0 ОТЭС	90,5 + 9,5	133±2	160±1
10,0 ОТЭС	14,5 + 85,5	134±1	161±2
2,5 АФС ₁₂ Na / 10,0 мМ ОТЭС	100,0 + 0,0 / 90,5 + 9,5	135±2	162±1
2,5 АФС ₁₂ / 10,0 мМ ОТЭС	5,0 + 95,0 / 90,5 + 9,5	144±2	162±1
2,5 АФС ₁₂ / 10,0 мМ ОТЭС	5,0 + 95,0 / 14,5 + 85,5	164±2	165±1
2,5 АФС ₁₆ / 10,0 мМ ОТЭС	5,0 + 95,0 / 14,5 + 85,5	165±2	166±1
2,5 АФС ₁₈ / 10,0 мМ ОТЭС	5,0 + 95,0 / 14,5 + 85,5	166±1	167±1

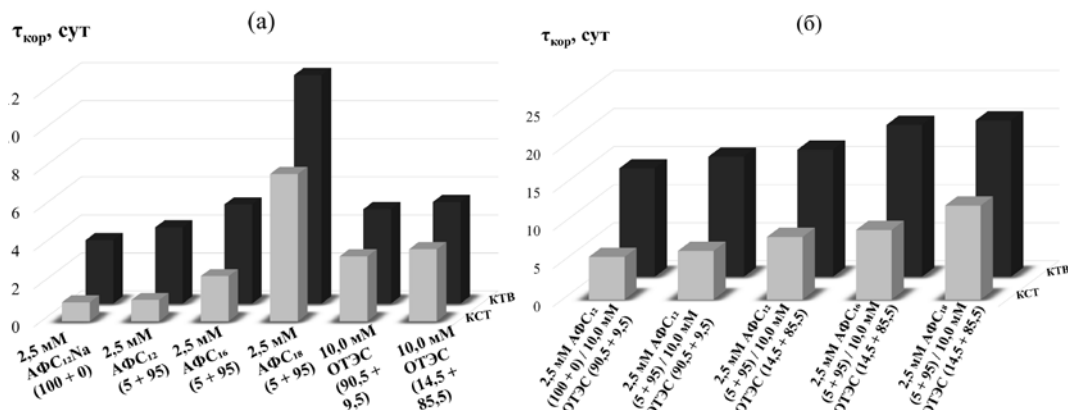


Рис. 1. Значения $\tau_{кор}$ в КТВ и КСТ на образцах оцинкованной стали с защитными пленками, полученными в растворах АФС_n и ОТЭС (а – в растворах индивидуальных ИК, б – при послойной обработке. В скобках на оси абсцисс указано содержание H₂O + C₂H₅OH (об. %) в пассивирующих растворах.

Увеличение длины углеводородного радикала в молекулах АФС_n усиливает гидрофобные и защитные свойства формирующихся в их присутствии пленок (Таблица 1, Рис. 1). Это демонстрируют результаты измерения Θ_c и коррозионных испытаний образцов оцинкованной стали с пассивными пленками в атмосферах различной коррозивности. Защитная эффективность пленок, полученных как при обработке в этанольных растворах самих АФС_n, так и совместно с ОТЭС, увеличивается в ряду АФС₁₂ < АФС₁₆ < АФС₁₈. Это может быть связано с большей поверхностной активностью АФС_n с более длинными алкилами вследствие их больше гидрофобности. Кроме того, известно, что при увеличении длины углеводородного радикала возрастает плотность упаковки молекул и их упорядоченность в алкилфосфонатном слое, а также стабильность слоя, за счёт латеральных взаимодействий между алкилами молекул на поверхности металла.

Для получения фосфонат-силоксановых пленок с более высокими гидрофобными и защитными свойствами поверхность оцинкованной стали подвергали предварительному лазерному текстурированию. Для этого был подобран режим лазерной обработки, оцинкованной стали, который не приводил к нарушению целостности цинкового покрытия согласно исследованиям оптической микроскопии и РФЭС. Предварительная лазерная обработка оцинкованной стали придает ее поверхности полимодальную шероховатость и обогащает поверхностный слой оксидом цинка. Анализ методом РФЭС показал, что воздействие лазерного излучения на поверхность оцинкованной стали приводит к формированию оксидно-гидроксидного слоя, состоящего из Zn(OH)₂, ZnO и нестехиометрического Zn_{0,44}O_{0,56}.

Предварительная модификация поверхности оцинкованной стали с помощью лазера способствовала усилению защитных свойств формирующихся фосфонат-силоксановых пленок, что повышало ее устойчивость в коррозивных атмосферных условиях (Таблица 1, Рис. 2). Среди пленок, сформированных при послойной пассивации в растворах АФС_n и ОТЭС на текстурированной лазером поверхности оцинкованной стали, лучшими противокоррозионными свойствами обладали пленки, полученные с использованием АФС₁₈. Коэффициенты торможения, которые были рассчитаны на основании значений $\tau_{кор}$ (время до появления первых коррозионных поражений) при коррозионных испытаниях в КТВ и КСТ, составили 156 и 154, соответственно. Эти результаты свидетельствуют о высокой эффективности нового экологически безопасного способа защиты, оцинкованной стали от коррозии.

Оценена стабильность супергидрофобных свойств получаемых фосфонат-силоксановых пленок на оцинкованной стали в атмосферах разной

коррозивности: повышенной влажности с ежесуточной конденсацией влаги на поверхности металла, нейтрального соляного тумана и промышленно-городской зоны. Установлено, что стабильность таких пленок наименьшая в условиях соляного тумана, а наибольшая – в атмосферных условиях промышленно-городской зоны.

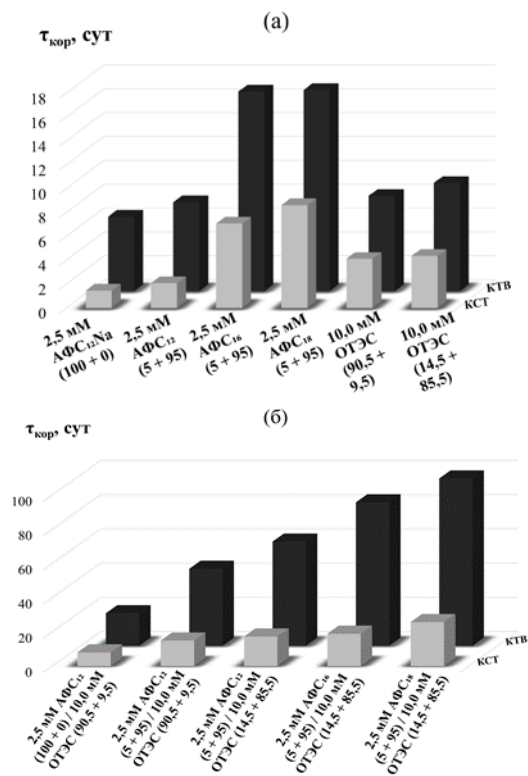


Рис. 2. Значения $\tau_{кор}$ в КТВ и КСТ на текстурированных лазером образцах оцинкованной стали с защитными пленками, полученными в растворах АФС_n и ОТЭС (а – в растворах индивидуальных ИК, б – при послойной обработке). В скобках на оси абсцисс указано содержание H₂O + C₂H₅OH (об.%) в пассивирующих растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный номер НИОКРТ: 122011300078-1).

Список литературы

1. Kuznetsov Yu.I. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2017. – V. 6 – No 4. – P. 384-427.
2. 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;
3. Sergienko A.S., Redkina G.V., Rozhkov A.S., Kuznetsov Yu.I. Corrosion inhibition of galvanized steel by thin superhydrophobic phosphonate-siloxane films // Int. J. Corros. Scale Inhib., –2022. – V.11. – No. 1. –P. 322-338.

УДК 620.197.3

Семилетов А.М.

Супергидрофобные покрытия как метод защиты алюминиевых сплавов от атмосферной коррозии

Семилетов Алексей Михайлович – к.х.н., с.н.с; semal1990@mail.ru.

Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

В настоящей статье обсуждается возможность получения супергидрофобных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов для их защиты от атмосферной коррозии. Показаны основные способы получения таких покрытий, высказаны основные преимущества и недостатки. Защитная эффективность покрытий оценивалась ускоренными испытаниями в камере солевого тумана, в водных растворах хлорида натрия и натурных испытаниях на московской коррозионной станции ИФХЭ РАН.

Ключевые слова: супергидрофобизация, коррозия, алюминий, ингибиторы коррозии.

Superhydrophobic coatings for corrosion protection of aluminum alloys

Semiletov A.M.

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The article discusses the possibility of obtaining of superhydrophobic coatings on the surface of aluminum alloys to protect them from atmospheric corrosion. The main methods of obtaining such coatings are shown, the main advantages and disadvantages are stated. The protective effectiveness of the coatings was evaluated by accelerated tests in a salt spray chamber, in aqueous solutions of sodium chloride, and in full-scale tests at the Moscow corrosion station of the Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences.

Key words: superhydrophobization, corrosion, aluminum, corrosion inhibitors.

Введение

Эффективным и технологически простым способом защиты металлических изделий является создание на их поверхности сверхтонких защитных пленок, способных перевести в пассивное состояние. Пассивное состояние может достигаться не только за счет образования стабильной оксидной пленки или труднорастворимых соединений, но и благодаря адсорбции органических ингибиторов коррозии [1,2].

Согласно [3,4] высокую коррозионную устойчивость различных металлов обеспечивают гидрофобные и супергидрофобные (СГФ) покрытия, в том числе и алюминиевых сплавов. Краевой угол смачивания СГФ поверхностей $\Theta_c \geq 150^\circ$, а угол наклона поверхности скатывания с них капель воды $\leq 5-10^\circ$. Обычно такое состояние достигается созданием полимодалной шероховатости поверхности, уменьшающей поверхностную энергию обрабатываемого материала. Таким образом, СГФ поверхности характеризуется присутствием текстурных элементов, с различным пространственным масштабом.

Для создания полимодалной шероховатости на поверхности металлов применяют химическое травление в растворах кислот, щелочей [5, 6], химическое осаждение [6], или лазерное текстурирование [7]. Далее предварительно подготовленную поверхность обрабатывают гидрофобными реагентами, например, алкоксисиланами, карбоновыми и фосфоновыми кислотами.

Получение СГФ покрытий важно для практического применения, поскольку позволяет

создавать защитные покрытия с высокими антикоррозионными свойствами, с противобактериальным и антиобледенительным действием [3,4].

К основным факторам, ограничивающим широкое применение СГФ материалов, следует отнести недостаточную износостойкость и химическую стойкость получаемых слоев. Важную роль при длительной эксплуатации СГФ покрытий играет тщательная очистка поверхности от загрязнений, попадающих из атмосферы.

Многочисленные работы по исследованию возможности придания поверхности алюминия и его сплавам супергидрофобных свойств показали, что разработка стабильных СГФ-покрытий может стать многообещающей технологией для защиты от коррозии, в том числе и альтернативой процессу пассивации растворами высокотоксичных соединений Cr(VI).

Цель настоящей работы показать принципиальную возможность защиты от атмосферной коррозии поверхности алюминиевых сплавов АД31 и АМг6 СГФ покрытиями.

Экспериментальная часть

Для получения равномерно неоднородной шероховатости на поверхности алюминиевых сплавов (АД31, АМг6) возможно использование: 1 - осаждение меди из 0,2 М раствора CuSO_4 при $t = 70^\circ\text{C}$ в течение 10 мин; 2 – кратковременное 20-30 с травление в 10-% растворе NaOH при $t = 65^\circ\text{C}$; 3 – лазерное текстурирование поверхности, создавая линейную «грядочную» структуру [7].

Далее, поверхность обрабатывают гидрофобными агентами, в качестве которых возможно использовать этанольные растворы: карбоновой (стеариновая, СК), фосфоной (октадецилфосфоная, ОДФК) кислот и триалкоксисиланов (винилтриметоксисилан, октилтриэтоксисилан). Модифицирование поверхности алюминиевых образцов проводили в

статических условиях при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 60 мин, далее образцы сушили при $t = 65 \div 150^\circ\text{C}$ в течение 60 мин и промывали дистиллированной водой для удаления физически адсорбированных слоев. На рис. 1 показана схема получения СГФ покрытия стеариновой кислоты (СК) на поверхности алюминиевых сплавов.

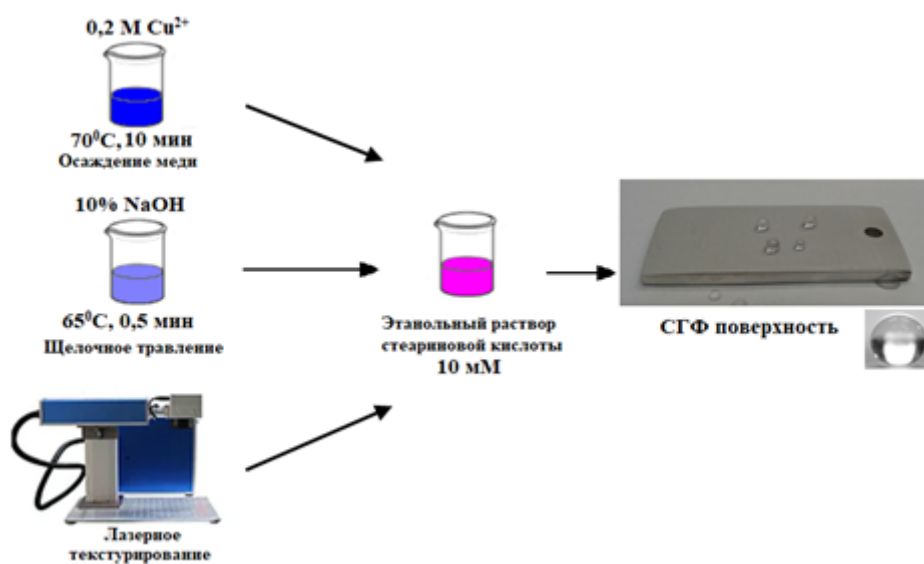


Рис. 1. Схема получения СГФ покрытий стеариновой кислоты на поверхности алюминиевых сплавов.

Несмотря на то, что предварительная обработка образцов сплава АМгб в растворе Cu(II) , а затем последующая обработка в этанольном растворе СК с $C = 10$ ммоль/л позволяет добиться краевого угла (Θ_c) равного 126° , осаждение меди на поверхности алюминия опасно из-за образования контактной пары Cu-Al , вследствие чего скорость растворения сплава возрастет, что подтверждается испытаниями в камере солевого тумана (КСТ) значения $\tau_{\text{кор}}$ снижается с 50 до 30 ч.

Другой доступный и простой способ придания поверхности необходимой шероховатости – кратковременное (20-30 с) травление в растворе NaOH . Травление образцов АМгб и АД31 с последующей модификацией поверхности в том же растворе СК позволяет получить $\Theta_c = 136 \div 141^\circ$, увеличение концентрации СК до 20 ммоль/л увеличивает $\Theta_c = 142 \div 144^\circ$, однако супергидрофобизации поверхности сплавов не происходит. Однако, при послойной обработке сплавов в растворах триалкоксисиланов, а затем СК позволяет добиться СГФ состояния поверхности. Например, послойная обработка поверхности сплава АД31 в этанольных растворах винилтриметоксисилана (ВС) или октилтриэтоксисилана (ОТЭС), а затем СК позволят получить СГФ покрытие с $\Theta_c = 160^\circ$.

Однако результаты измерения Θ_c (рис. 2) получаемых покрытий во времени при испытаниях в камере солевого тумана (КСТ) свидетельствуют об относительно невысокой стабильности СГФ свойств. Так, уменьшение Θ_c после экспозиции образцов с покрытием триалкоксисилана и СК в КСТ за 7 ч еще сохраняет супергидрофобность, но через 70 ч

испытаний Θ_c составляет лишь 92° , что указывает на близость потери гидрофобных свойств и деградацию защитного покрытия.

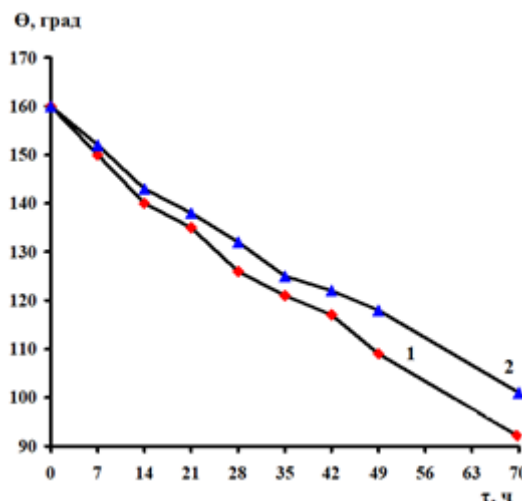


Рис. 2. Изменение краевого угла Θ_c на сплаве АД31 от времени выдержки образцов в КСТ послойно обработанного в этанольных растворах, содержащих: 1 - 10 ммоль/л ВС и 10 ммоль/л СК; 2 – 10 ммоль/л ОТЭС и 10 ммоль/л СК

Более эффективным для получения СГФ поверхностей оказывается лазерное текстурирование, так обработка сплава АД31 в этанольном растворе, содержащем 10 ммоль/л СК, приводит к его супергидрофобизации, а $\Theta_c = 151 \div 154^\circ$. Модификация лазеротекстурированной поверхности в растворе двухосновной ОДФК оказывается несколько эффективнее СК, а Θ_c достигает $160 \div 162^\circ$.

Несмотря на меньшую гидрофобность молекул ОДФК, её адсорбция дает на окисленной поверхности алюминия гидрофобный самоорганизующийся монослой, который оказывается более упорядоченным, чем слой высшей карбоновой СК. Это может быть объяснено более сильным взаимодействием фосфоновой группы с поверхностью, по сравнению с карбоксильной, за счет большей полярности, что может иметь существенное влияние на скорость деградации получаемых СГФ покрытий в водном растворе.

Натурные испытания образцов сплава АД31 и АМг6 с СГФ покрытиями в атмосферных условиях проводили на московской коррозионной станции ИФХЭ РАН согласно стандарту ГОСТ 9.909-86. На поверхности образцов без СГФ покрытия первые очаги коррозии обнаруживаются через 1 мес испытаний, во времени площадь и размер поражений увеличивается. На поверхности образцов с СГФ покрытиями (СК и ОДФК) за 1,5 года экспозиции в жалюзийной будке, видимые коррозионные поражения не обнаружены, что свидетельствует о высокой защитной способности СГФ слоев в условиях промышленной городской атмосферы. Измерения величин краевых углов свидетельствуют о сохранении СГФ свойств покрытий во времени, даже через 1,5 года испытаний для СК $\Theta_c = 154^\circ$, а для ОДФК 158° .

Очевидно, что во всех рассмотренных случаях защитные свойства исследованных пленок коррелируют с их гидрофобностью: чем выше значения Θ_c и медленнее его изменение во времени, тем больше время защиты. Все результаты подтверждают более высокую стабильность и защитные свойства слоев, сформированных на лазерно-модифицированной поверхности ОДФК.

Заключение

Показана возможность защиты от коррозии алюминиевых сплавов АД31 и АМг6 модифицированием их поверхности в этанольных растворах триалкоксисиланов, высшей карбоновой и фосфоновой кислот, приводящей к формированию супергидрофобного покрытия. Для формирования равномерно неоднородной шероховатости на поверхности алюминиевых сплавов может быть использовано травление в растворе щелочи, химическое осаждение меди и лазерное текстурирование. Пленки, формируемые на поверхности сплавов после лазерной обработки,

отличаются лучшей стабильностью в условиях испытаний образцов в солевом тумане и хлоридном растворе. Коррозионные результаты испытаний образцов с СГФ покрытиями в условиях КСТ подтверждают преимущество фосфоновых кислот, перед карбоновыми в антикоррозионной защите алюминиевых сплавов. Натурные испытания образцов со слоями СК и ОДФК демонстрируют сохранение СГФ свойств покрытий в течение 1,5 экспозиции в условиях городской атмосферы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ Проект № 23-23-00431 «Комбинированная защита металлов и сплавов в водных растворах супергидрофобными покрытиями и ингибиторами коррозии».

Список литературы

1. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. Protection of D16 alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors // Prot. Met. Phys. Chem. 2020. V. 56. No. 7. P. 1285–1292.
2. Kuznetsov Yu I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part 3. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminium alloys // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. P. 1121-1168.
3. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // J. Coat. Technol. Res. 2016. V. 13. P. 11–29.
4. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Khorsand S., Sokhanvar S., Kaboli A. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance chemical and mechanical stability // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13. P. 1763-1802.
5. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid // Materials and Corrosion. 2020. V.71. P. 77–85.
6. Semiletov A.M., Kuznetsov Yu.I., Chirkunov A.A. On the hydrophobization of the surface of АМg6 alloy and its protection from atmospheric corrosion by mixtures of higher carboxylates with trialkoxysilanes // Prot. Met. Phys. Chem. 2022. V. 58. P. 43–49.
7. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Grafov O.Yu., Kuznetsov Yu.I. Stability of superhydrophobic layers formed by organic acids on the surface of aluminum alloy 6063 // Coatings. 2022. V.12. 1468.

УДК 544.6

Спешилов И.О., Локтионов П.А., Пустовалова А.А.

Электрохимические свойства и коррозионная стойкость электродов на основе Ir-Zr оксидов для ячейки ребалансировки ванадиевого электролита

Спешилов Иван Олегович, к.т.н., научный сотрудник научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: vanya-speshilov@ya.ru;

Локтионов Павел Андреевич, аспирант ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» РХТУ им. Д. И. Менделеева
Пустовалова Алла Александровна, к.ф.-м.н., научный сотрудник научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» РХТУ им. Д. И. Менделеева
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Разработка смешанных оксидно-металлических электродов с высокой электрокаталитической активностью, низкой стоимостью материалов и длительным сроком службы является важной и актуальной задачей для различных приложений, в том числе для ребалансировки ванадиевого электролита. В данной работе стабильные электроды на основе смешанных оксидов иридия-циркония были изготовлены методом Печини с последующим термическим разложением. С помощью электрохимических исследований были определены подходящие режимы изготовления $\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$ электродов. Проведенные коррозионные испытания изготовленных электродов показали высокую электрохимическую стойкость образцов.

Ключевые слова: оксид иридия-циркония, электрод, коррозионная стойкость, ячейка ребалансировки, ванадий, проточная редокс-батарея.

Electrochemical properties and corrosion resistance of electrodes based on Ir-Zr oxides for vanadium electrolyte rebalancing cell

Speshilov I.O., Loktionov P.A., Pustovalova A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The development of mixed oxide-metal electrodes with high electrocatalytic activity, low cost of materials, and long service life is an important and relevant task for various applications, including the rebalancing of vanadium electrolyte. In this work, economical stable electrodes based on mixed oxides of iridium-zirconium were fabricated by the Pechini method followed by thermal decomposition. With the help of electrochemical studies, suitable modes of manufacturing $\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$ electrodes were determined. Conducted electrochemical corrosion tests of the prepared electrodes demonstrated high electrochemical stability of the samples.

Keywords: iridium-zirconium oxide, electrode, corrosion resistance, rebalancing cell, vanadium, redox flow battery.

Введение

В настоящее время наиболее перспективной и конкурентоспособной технологией электрохимического накопления энергии является ванадиевая проточная редокс-батарея (ВПРБ) [1]. ВПРБ обладает высокой энергоэффективностью (до 80%), длительным циклическим ресурсом, низким воздействием на окружающую среду и низкими затратами на техническое обслуживание [2]. Независимое масштабирование мощности (размера стека) и энергии (объема электролитов) делает систему ВПРБ особенно привлекательной для стационарного энергонакопления [3].

В ВПРБ энергия запасается в виде химической энергии V^{2+} и VO^{2+} в неголите и посолите соответственно. В идеальном случае количество V^{2+} и VO^{2+} в электролитах сбалансировано; поэтому ВПРБ обеспечивает максимальную емкость. Однако в реальных ВПРБ при длительной эксплуатации возникает дисбаланс состава неголита и посолита, что приводит к снижению разрядной емкости [4]. Как правило, этот дисбаланс является результатом побочного транспорта ионов и воды через мембрану

(т.н. кроссовер) и протекания побочных электрохимических реакций выделения водорода и кислорода [5]. Поэтому для обеспечения стабильной производительности, необходимо регулярно восстанавливать состав электролитов.

Негативный эффект кроссовера можно легко устранить при помощи простой процедуры смешивания электролитов, то время как повышение средней степени окисления электролитов вследствие протекания реакции выделения водорода требует более сложной химической или электрохимической ребалансировки [6]. Например, ребалансировку можно проводить путем электрохимического восстановления посолита ВПРБ в дополнительной электролизной ячейке, состоящей из проточных полей, ионообменной мембраны, токосъемников, катодного и анодного электродов. В процессе ребалансировки посолит восстанавливается на катоде, в то время как на аноде протекает реакция выделения кислорода из раствора кислоты.

Для минимизации энергозатрат на ребалансировку необходимо использовать анод с низким перенапряжением кислородной реакции.

Кроме того, такие электроды должны быть химически и электрохимически стойкими в агрессивной среде. Например, в качестве анода могут быть использованы электроды, состоящие из подложки Ti/TiO₂, покрытой RuO₂ и/или IrO₂ [7]. Однако RuO₂ быстро растворяется в кислых растворах [8], а IrO₂, более устойчивый к коррозии, имеет высокую стоимость. Поэтому разработка смешанных оксидно-металлических электродов с высокой электрокаталитической активностью, низкой стоимостью материалов и длительным сроком службы является важной и актуальной задачей. Среди оксидов благородных металлов, смешанных с IrO₂, инертный ZrO₂ проявляет высокую коррозионную стойкость и каталитическую активность [9], кроме того, Zr содержащие прекурсоры дешевле, чем соединения Ir и Ru. Однако важно найти подходящие режимы получения и состав, чтобы обеспечить требуемую электрокаталитическую активность и достаточный срок службы электрода.

Изготовление электродов

Электроды с геометрической площадью поверхности 1 см² изготавливали по методу Печини [10]. Подложку из титанового войлока предварительно обрабатывали концентрированной HCl при 50 °C в течение 2 мин, травили в концентрированной HNO₃ при комнатной температуре в течение 5 мин, а затем промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Для приготовления растворов прекурсоров гексахлоридиновую кислоту (H₂IrCl₆) и октагидрат хлорида цирконила (ZrOCl₂·8H₂O) в мольных соотношениях 85:15, 70:30 и 50:50 добавляли к раствору лимонной кислоты (ЛК) и этиленгликоля (ЭГ) при 60 °C при перемешивании с молярным соотношением М:ЛК:ЭГ (1:4:24). Общее количество металлов в растворе прекурсора составляло 0,01 моль. Титановую подложку пропитывали раствором прекурсора под вакуумом. Электроды сушили в печи при 150 °C в течение 15 мин, а затем отжигали при 400 °C или 450 °C в течение 1 ч на воздухе. Для приготовления трехслойных образцов процедуру пропитки в растворе прекурсора и термическую обработку повторяли трижды.

Методы исследования

Электрохимические свойства электродов IrO₂-ZrO₂ измеряли методами циклической и линейной вольтамперометрии (ЦВА и ЛВА, соответственно) с использованием трехэлектродной ячейки. Состав ячейки: исследуемый рабочий электрод, платиновый противозлектрод и хлорид-серебряный электрод сравнения (ХСЭ). Измерения ЦВА проводили при скорости развертки 20 мВ с⁻¹ в диапазоне потенциалов от 0,25 В до 1,2 В (относительно ХСЭ) в 4,2 М растворе H₂SO₄. Кривые ЛВА были получены при скорости развертки 2 мВ с⁻¹. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата Metrohm Autolab PGSTAT302N.

Коррозионные параметры электродов IrO₂-ZrO₂ оценивали с использованием метода поляризационного сопротивления и экстраполяции Тафеля. Перед измерениями исследуемый в ячейке электрод погружали в 4,2 М раствор H₂SO₄ на 1 час при непрерывной регистрации потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ). После установления равновесия (dE/dt ≤ 1 мкВ с⁻¹) измеряли ПРЦ, а затем катодно и анодно поляризовали электроды. Измерения тафелевской поляризации проводили со скоростью развертки 1 мВ с⁻¹ в диапазоне потенциалов от -100 мВ до +100 мВ по отношению к ПРЦ. Ускоренные коррозионные испытания (УКИ) проводили при постоянной плотности анодного тока 1 А см⁻² в 4,2 М растворе H₂SO₄ при 40 °C до достижения потенциала 8 В.

Экспериментальная часть

Были получены вольтамперометрические кривые с линейной разверткой и поляризационные кривые Тафеля для IrO₂-ZrO₂ электродов, спеченные при температурах 400 и 450 °C. На рисунке 1 представлены результаты для мольных соотношений Ir:Zr = 100:0 и 70:30. Для образцов, полученных при температуре спекания 400 °C, реакция выделения кислорода начинается при меньших потенциалах (рис. 1а), значения потенциала коррозии выше, что указывает на их лучшую коррозионную стойкость (рис. 1б). Для дальнейших исследований были выбраны образцы, изготовленные при температуре спекания 400 °C, поскольку они обладают большей каталитической активностью в реакции выделения кислорода. Снижение температуры синтеза приведет к формированию аморфных структур.

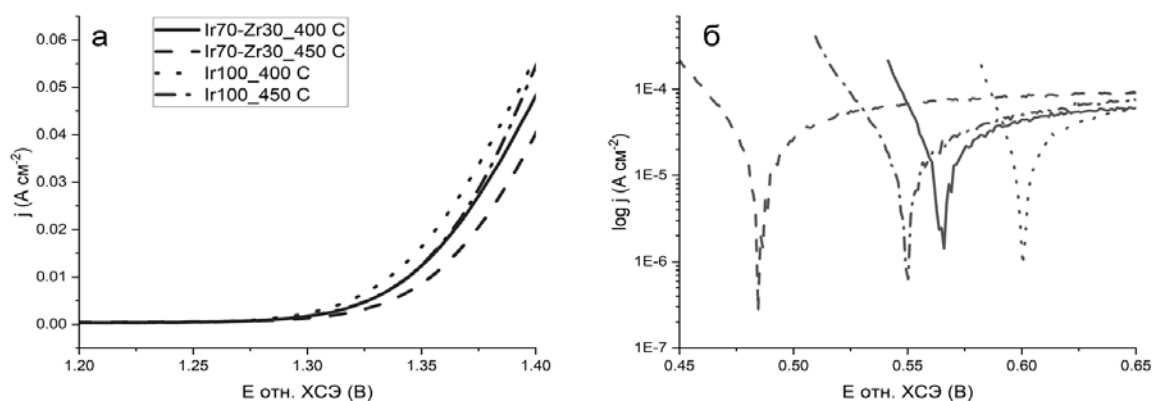


Рис. 1. Кривые ЛВА (а) и поляризационные кривые Тафеля (б) IrO₂-ZrO₂ электродов.

УКИ проводили для трехслойных образцов, изготовленных при температуре спекания 400 °С. Результаты представлены на рисунке 2. Выбор коррозионной среды 4,2 М H₂SO₄ обусловлен тем, что она часто используется в промышленных ВПРБ. Поскольку верхний предел температурной стабильности ванадиевых электролитов составляет около 40 °С, мы использовали эту температуру в эксперименте для создания максимально агрессивной среды. Наилучшие результаты показали образцы со 100% содержанием иридия, но в то же время образцы с цирконием при пересчете результатов обладают достаточной стабильностью для работы в реальных условиях порядка 5-10 лет.

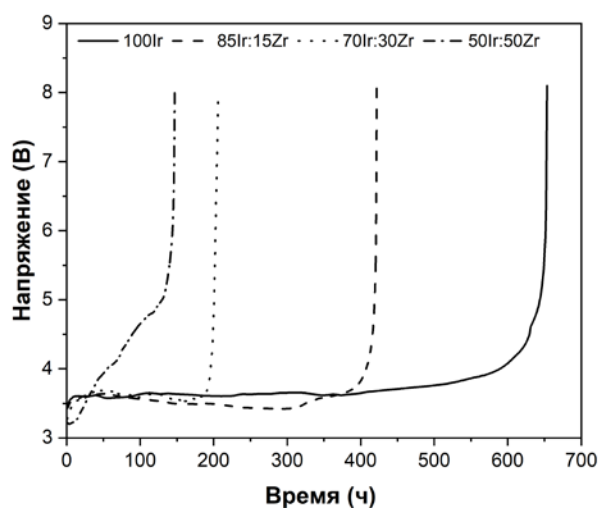


Рис. 2. Результаты УКИ IrO₂-ZrO₂ электродов, измеренные в 4,2 М растворе H₂SO₄ при 40 °С при плотности тока 1 А см⁻².

Заключение

Были исследованы электрохимические и коррозионные свойства IrO₂-ZrO₂ электродов различного состава, полученные при температурах спекания 400 и 450 °С. Было показано, что с ростом температуры термообработки ухудшаются электрохимические характеристики образцов. Реальный срок службы электродов IrO₂-ZrO₂ с содержанием Zr 15 и 30 мол.% оценивается в 8 лет и 4 года соответственно при плотности тока 50 мА см⁻². Применение полученных электродов в ячейке

ребалансировки может обеспечить длительный срок службы ребалансировочных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30029

Список литературы

- Zhang H., Lu W., Li X. Progress and perspectives of flow battery technologies // *Electrochem. Energy Rev.* – 2019 №2. - P. 492–506.
- Jiang H.R., Sun J., Wei L., Wu M.C., Shyy W., Zhao T.S. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery // *Energy Storage Mater.* – 2020. №24. - P. 529–540.
- Jones C., Gilbert P., Stamford L. Assessing the climate change mitigation potential of stationary energy storage for electricity grid services // *Environ. Sci. Technol.* – 2020. №54. - P. 67–75.
- Shin J., Kim C., Jeong B., Vaz N., Ju H. New operating strategy for all-vanadium redox flow batteries to mitigate electrolyte imbalance // *J. Power Sources.* – 2022. №526. - P. 23-44.
- Wei Z., Bhattarai A., Zou C., Meng S., Lim T.M., Skyllas-Kazacos M. Real-time monitoring of capacity loss for vanadium redox flow battery // *J. Power Sources.* – 2018. №390. - P. 261–269.
- Poli N., Schäffer M., Trovò A., Noack J., Guarnieri M., Fischer P. Novel electrolyte rebalancing method for vanadium redox flow batteries // *Chem. Eng. J.* – 2021. №405. - P. 12-65.
- Kim I.G., Lim A., Jang J.H., Lee K.-Y., Nah I.W., Park S. Leveraging metal alloy-hybrid support interaction to enhance oxygen evolution kinetics and stability in proton exchange membrane water electrolyzers // *J. Power Sources.* – 2021. №501. - P. 23-32.
- Moradi F., Dehghanian C. Addition of IrO₂ to RuO₂+TiO₂ coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* -2014. №24. - P. 134–141.
- Alibek R., Atapour M., Aghajani A., Ashari R. Microstructure and electrochemical properties of IrO₂+RuO_x+ZrO₂ coated titanium anodes // *Electrochim. Acta.* – 2020. №329. - P. 1358.
- Rodríguez F.A., Rivero E.P., González I. Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO₂-ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates // *MethodsX.* – 2018. №5. - P. 1613–1617.

УДК 620.197.2: 621.794.61

Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А.

Пассивирующее покрытие на основе соединений редкоземельных металлов для оцинкованной стали

Сундукова Алина Владимировна, студент 1 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: anila-2014@mail.ru;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: vagramian.t.a@muctr.ru;

Желудкова Екатерина Александровна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Данная работа посвящена исследованию конверсионных покрытий на основе редкоземельных металлов, которые по защитным свойствам сопоставимы с радужными хроматными, а по внешнему виду являются аналогами бесцветного хроматирования. Отклонение от бесцветного хроматирования для покрытия La – Y – Nd – лимонная кислота составляет 1,19%. Было изучено воздействие высоких (160...300°C) и низких (-30...-60 °C) температур, установлено, что скорость коррозии после пребывания в отрицательной температуре (-40°C) для покрытия La-Ce-Y снижается в 9 раз. Бесхроматные покрытия способны выдерживать воздействие высоких температур. Было выявлено, что время до появления красных следов коррозии для хромсодержащего покрытия в камере соляного тумана сопоставимо с покрытиями, полученными из растворов La – Y – Nd – лимонная кислота и La-Ce-Y-лимонная кислот и составляет 210, 260, 215ч соответственно.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, оцинкованная сталь, конверсионные покрытия, защита от коррозии, бесхроматная пассивация

The use of rare earth metal compounds as corrosion inhibitors of galvanized steel

Sundukova A.V., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., ZHeludkova E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work is devoted to the study of conversion coatings based on rare earth metals, which are comparable in protective properties to iridescent chromate ones, and in appearance are analogs of colorless chromating. The deviation from colorless chromating for the La-Y-Nd-citric acid coating is 1.19%. The impact of high (160...300°C) and low (-30...-60°C) temperatures was studied, it was found that the corrosion rate after exposure to negative temperatures (-40°C) for the La-Ce-Y coating decreases 9 times. Chromate-free coatings are able to withstand high temperatures. It was found that the time to the appearance of red traces of corrosion for a chromium-containing coating in a salt fog chamber is comparable to coatings obtained from solutions of La - Y - Nd - citric acid and La-Ce-Y-citric acids and is 210, 260, 215 h, respectively.

Keywords: rare earth metals, galvanized steel, conversion coatings, corrosion protection, chromate-free passivation

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии самого распространённого конструкционного металла – стали. Однако цинковое покрытие не способно выдерживать агрессивные среды и температуры свыше 70 °С. Вследствие низкой коррозионной стойкости необходимо прибегать к дополнительным видам обработки поверхности. Наиболее распространённая финишная обработка – хроматирование. В настоящее время действуют ограничения на применения шестивалентного хрома в изделиях машиностроения и электроники, причиной введенных запретов является высокая его токсичность [1-3]. Также к существенным недостаткам можно отнести не способность выдерживать высокие температуры, что особенно актуально для защиты от коррозии деталей машин, работающих в подкапотном пространстве. Альтернативой хроматированию может быть представлен не токсичный процесс хромитирования, тем не менее он не нашел широкого применения.

Для повышения защитно-декоративных свойств оцинкованной поверхности возможно проведение пассиваций на основе солей редкоземельных металлов, которые являются экологически безопасными и позволяют получать покрытия с высокими защитными характеристиками [4]. В ряде случаев необходимо получение покрытий, которые по защитным свойствам стояли бы на ряду с радужными хроматными, а по внешнему виду являлись аналогами бесцветного хроматирования. В данной работе была изучена возможность получения покрытий с данными свойствам из растворов, содержащих ионы РЗМ (редкоземельных металлов).

Изучение свойств разработанных покрытий

В ходе проделанной работы были разработаны растворы для пассивации оцинкованной стали содержащие:

La³⁺ 2,5 г/л, Y³⁺ 0,4 г/л, Nd³⁺ 0,1 г/л, H₂O₂ 10 мл/л, H₃Cit 2 г/л;

La³⁺ 2,5 г/л, Ce³⁺ 0,4 г/л, Y³⁺ 0,1 г/л, H₂O₂ 10 мл/л, H₃Cit 2 г/л,

при pH 2,5-3, $t_{p-ра}$ 30 °C, $\tau_{обр}$ 90 с, $t_{сушки}$ 70 – 80 °C; $\tau_{сушки}$ 10 – 15 мин.

Конверсионные покрытия по цвету аналогичны с бесцветными хроматными. Отклонения от бесцветности определялось с помощью портативного спектрофотометра X-Rite серии Cibx методом CIELAB, который выражает цвет в трёхмерных координатах – L^* , a^* и b^* , где L^* – яркость, координата a^* – мера интенсивности зелёного (отрицательного) или красного (положительного) компонента спектра, b^* – мера интенсивности синего (отрицательного) или жёлтого (положительного) компонента. Прибор позволяет определить отклонение цвета в процентах до сотого знака, на его измерение не оказывает влияние окружающее освещение, так как в нем установлен источник излучения. Наибольшая схожесть наблюдается у покрытия, полученного из раствора на основе La – Y – Nd – лимонная кислота (л.к.) – H_2O_2 , так как отклонение от бесцветного хроматирования (ЦКН-25) составляет 1,19% (таблица 1).

Табл. 1 Отклонения от бесцветного хроматирования

Система	Параметры цвета системы	Сравнение системы с бесцветным хроматированием
La – Y – Nd – л.к. – H ₂ O ₂	L	90,34
	a	-3,8
	b	2,26
Отклонение от бесцветного хроматирования:		1,19%
La – Ce – Y – л.к. – H ₂ O ₂	L	90,91
	a	-2,79
	b	7,92
Отклонение от бесцветного хроматирования:		2,54%

Толщина покрытий определялась на эллипсометре. Образцы с покрытиями на основе РЗМ имеют толщину в 5 раз ниже хроматных (рис. 1), но при этом ничуть не уступают им по защитным характеристикам.

Диаграммы коррозии были получены на потенциостате Autolab PGT302N, удалось установить, что разработанные покрытия сопоставимы с покрытиями, содержащими шестивалентный хром (рис. 2).

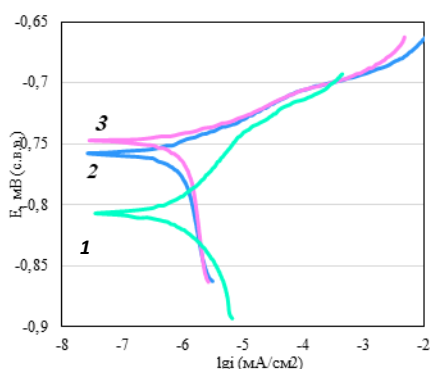


Рис. 2 Диаграммы коррозии 1-Радужное хроматирование (ЦКН-23); 2- La-Y-Nd-лимонная кислота; 3- La-Ce-Y-лимонная кислота

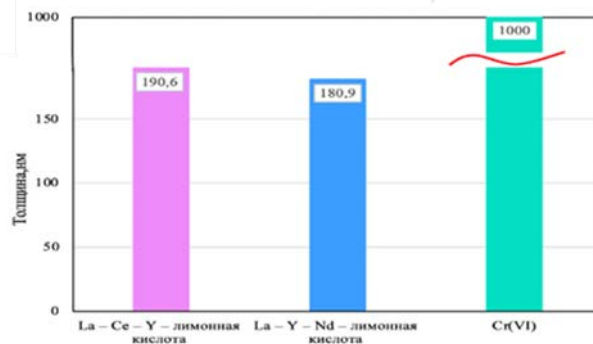


Рис.1 Толщина покрытий

Стойкость к истиранию изучалась на ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Образцы прижимались к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной 3,5 Н/см². Износостойкость определялась количеством циклов до полного снятия конверсионного покрытия. Подтверждением съёма защитного покрытия служила нулевая защитная способность. Защитная способность определялась методом капли 5% раствора уксуснокислого свинца. Критерием оценки качества покрытия являлось время до изменения цвета контрольного участка под каплей от стандартной окраски покрытия до сплошного черного пятна. Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладает композиция La-Ce-Y-л.к. (рис.3).

Также была оценена возможность эксплуатации покрытий как при высоких, так и низких температурах. Образцы подвергались термошоку в течение 1 часа при температурах 160...300 °C. Нагревание разработанных покрытий привело к незначительному снижению защитной способности (ЗС), в то время как хроматные покрытия не выдержали отметку в 200 °C. Морозостойкость покрытий определялась в лабораторном горизонтальном морозильнике Agtisco. Образцы выдерживались в течение часа при температурах -30...-60 °C. Воздействие отрицательных температур продемонстрировало увеличение ЗС, максимум достигается после воздействия температуры в -40°C.

Была получена скорость коррозии с помощью электрохимических исследований как до воздействия отрицательных температур, так и после (таблица 2). Удалось установить, что скорость коррозии после минусовых температур для покрытия La-Ce-Y снижается в 9 раз.

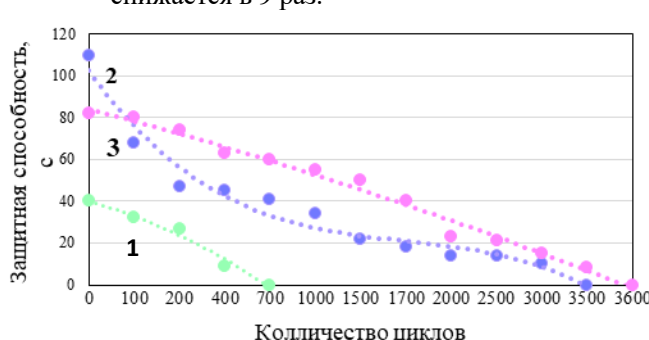


Рис. 3 Зависимость защитной способности исследуемых покрытий от количества циклов

Табл. 2 Скорости коррозии покрытий, содержащих ионы редкоземельных металлов, до и после воздействия низких температур

Состав раствора	До воздействия отрицательных температур		После воздействия отрицательных температур	
	$i_{кор}$, А/см ²	Кп, мм/год	$i_{кор}$, А/см ²	Кп, мм/год
La-Ce-Y –(л.к.)	$1,54 \cdot 10^{-6}$	0,046	$1,79 \cdot 10^{-7}$	0,005
La-Ce-Nd –(л.к.)	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,039	$2,22 \cdot 10^{-7}$	0,006
Радужное хроматирование	$7,68 \cdot 10^{-6}$	0,022	$2,46 \cdot 10^{-7}$	0,007
Zn	$3,81 \cdot 10^{-5}$	1	$6 \cdot 10^{-6}$	0,182

Испытания в камере соляного тумана проводились в соответствии со стандартом ASTM B117, по полученным данным видно, что время до появления следов белой и красной коррозии у разрабатываемых покрытий сопоставимо с хромсодержащими (рис. 4).

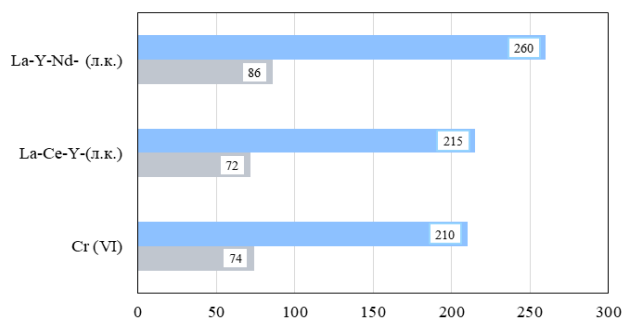


Рис. 4 Результаты коррозионных испытаний покрытий в камере соляного тумана
1- До красной коррозии, ч; 2 - до белой коррозии, ч

Таким образом, разработана технология нанесения бесхроматных покрытий, которые по внешним признакам сопоставимы бесцветному хроматированию, а по защитным свойствам являются альтернативой радужным хроматным.

Список литературы

1. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Утвержден Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113).
2. Директива 2002/95/ЕС Европейского парламента и Совета от 23 февраля 2003 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании»
3. Директива 2011/65/ЕС Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».
4. Zhang J., Meng B., Wang X., Li W. The Corrosion Behaviors of the Cerium Conversion Coatings on the Zinc Coating in a 5 % NaCl Solution // High Temperature Material and Processes. - V. 36. - №1. - 2015. - P. 45-53. DOI: 10.1015/htmp-2015-0194

УДК 620.197.2: 621.794.61

Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А.

Пассивация оцинкованной стали в растворах гексафтортитановой и гексафторциркониевой кислот

Сухорукова Валерия Анатольевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: ilartmu@mail.ru;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: grigorian.n.s@muctr.ru;

Аснис Наум Аронович, к.т.н., ведущий научный сотрудник Учебно-научного центра химической и электрохимической обработки материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Разработан процесс безхроматной пассивации цинковых покрытий. Показано, что защитные титан-, цирконийсодержащие покрытия на оцинкованных стальных деталях по защитным характеристикам сопоставимы с хроматными покрытиями. Выявлено, что разработанные покрытия выдерживают термошок без ухудшения характеристик

Ключевые слова: оксидно-титановые покрытия, оксидно-циркониевые покрытия, защита от коррозии, обработка поверхности, безхроматная пассивация, конверсионные покрытия.

Passivation of galvanized steel in solutions of hexafluorotitanic and hexafluorocirconic acids

Suhorukova V.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A process of chromate-free passivation of zinc coatings has been developed. It is shown that protective titanium-, zirconium-containing coatings on galvanized steel parts are comparable to chromate coatings in terms of protective characteristics. It is revealed that the developed coatings withstand thermal shock without deterioration of characteristics

Keywords: titanium oxide coatings, zirconium oxide coatings, corrosion protection, surface treatment, chromate-free passivation, conversion coatings.

Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий, в настоящее время все еще остается процесс хроматирования в растворах на основе соединений Cr(VI). Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии цинковых покрытий хроматными пленками обеспечили широкое применение хроматирования в промышленности.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хроматирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами. Использование растворов, содержащих соединения Cr(VI) ограничено и регламентируется в странах ЕС следующими нормативными документами: Директивы 2000/53/ЕС «Конец жизни транспортных средств» («End of Life Vehicle»), директивы RoHS и WEEE, а также регламент REACH.

Существенным недостатком процессов хроматирования также является низкая термостойкость формирующихся покрытий при термошоке, т.е. нагревании до температур 160°C и более их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих, например, в подкапотном пространстве или других горячих точках автомобиля. Кроме того, в результате термошока хроматные пленки утрачивают

способность самозалечиванию.

Пассивация в растворах на основе соединений менее токсичного трехвалентного хрома не нашла широкого практического применения, поскольку формирующиеся пассивирующие пленки не удовлетворяют требованиям по механической прочности, защитной способности и саморегенерации.

По мнению некоторых авторов наиболее перспективной заменой хроматных пленок являются конверсионные оксидноциркониевые и оксидтитановые покрытия [1-5].

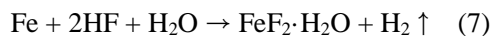
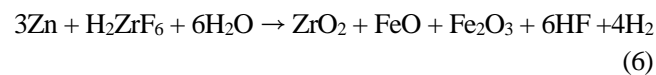
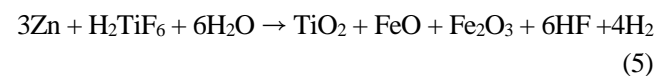
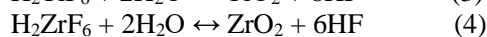
Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения защитных конверсионных титан-, цирконийсодержащих покрытий на оцинкованные поверхности.

Был разработан раствор, содержащий гексафтортитановую кислоту H_2TiF_6 , гексафторциркониевую кислоту H_2ZrF_6 , парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и никель азотнокислый $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, а рабочий диапазон температур 18-40°C.

Согласно описанным в зарубежной литературе гипотезам, формирование оксидно-титановых и оксидно-циркониевых покрытий на цинке при значениях pH раствора 4,0-5,5 единиц происходит

вследствие протекания следующих реакций [4-7]:



Предполагается, что на поверхности оцинкованной стали гексафтортитановая и гексафторциркониевая кислоты гидролизуются при pH = 4-5 с образованием оксидов титана и циркония, которые сначала адсорбируются на поверхности контактно выделившегося на цинковой основе тяжелого металла (Ni, Cu, Co, Cr) и затем, разрастаясь, образуют сплошное покрытие.

Изучено влияние на процесс галловой кислоты. Установлено, что введение в раствор галловой кислоты в количестве не менее 1,5 г/л повышает защитную способность получаемых покрытий с 17 до 40 с.

Эллипсометрически установлено, что толщина разрабатываемых слоёв составляет 80 нм, что существенно меньше толщины хроматных покрытий на цинке (200-1000 нм).

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур образцы подвергались термошоку: прогревались в течение 1 часа при температуре 160°C. Было установлено, что защитная способность титан-,цирконийсодержащих покрытий после нагревания не снижается, в то время как защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, снизилась с 60 до 12 с.

С этими результатами коррелируют результаты коррозионных испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана. Время до появления первых очагов белой коррозии на разрабатываемых покрытиях составляет 76 ч, что превышает время, регламентируемое для радужных хроматных покрытий на цинке (72 ч). Время до появления белой коррозии для Ti-,Zr-содержащих покрытий после термошока составляет 70 часов (для хроматных покрытий ISO не регламентирует).

Установлено, что добавление галловой кислоты к растворам приводит не только к увеличению защитной способности и термостойкости, а также к увеличению морозостойкости формирующихся покрытий, их стойкости к истиранию и большей однородности по внешнему виду и равномерности по толщине.

Была исследована возможность использования разработанных покрытий в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочное покрытие, для чего с помощью цифрового адгезиметра (методом отрыва)

определяли адгезию ЛКП к цинковой основе с адгезионными подслоем. Установлено, что прочность сцепления ЛКП к цинковой основе с разработанным адгезионным покрытием выше, чем к хроматированной цинковой подложке. Снижение адгезии (%) после 240 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана составляло 10 % соответственно.

Коррозионные испытания окрашенных полиэфирной порошковой краской цинковых образцов с нанесенными конверсионными покрытиями показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза для них не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. В то время как в отсутствие адгезионного слоя коррозия проникает на 6,2 мм, а у хроматированного цинкового покрытия – на 0,13-0,2 мм.

Таким образом, разработанные пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями, и в отличие от последних, выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик.

Список литературы

1. Yu-Te Tsai, Kung-Hsu Hou, Ching-Yuan Bai, Jeou-Long Lee et. al. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. // *Thin Solid Films*. – 2010. – № 518. – P. 7541–7544.
2. Josiane Soares Costa, Raquel Dei Agnoli, Jane Zoppas Ferreira Corrosion behavior of a conversion coating based on zirconium and colorants on galvanized steel by electrodeposition. // *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* – 2015. – Vol. 12. – №. 2. – P.167-175.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А. Защитные титансодержащие нанопокрyтия на оцинкованной стали. // *Гальванотехника и обработка поверхности* – 2016 – Т. 24 – №2 – С. 28-34.
4. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Костюк А.Г., Василенко О.А. Адгезионные наноразмерные покрытия на основе оксидов титана или циркония // *Гальванотехника и обработка поверхности* – 2019 – Т. 27 – №3 – С. 45-51.
5. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings // *Coatings* – 2020 – Vol 10 – No 4 – 328 (P. 1-11).
6. Milosev, I.; Frankel, G.S. Review–Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium // *J. Electrochem. Soc.* – 2018 – 165 – C127-C144.
7. Tsai Yu-Te, Hou Kung-Hsu, Bai Ching-Yuan, Lee Jeou-Long et al., The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel // *Thin Solid Films* – 2010 – Vol. 518 – P. 7541–7544.

УДК 621.794.61:621.357.8(035)

Хафизова А.И., Кабанова Т.А., Парфенова В.Д., Абрашов А.А., Григорян Н.С.

Модификация анодированного алюминия путем придания его поверхности супергидрофобных свойств

Хафизова Алсу Ильдаровна, студент 4 курса бакалавриата кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: khafizovaalsu@yandex.ru;

Кабанова Татьяна Александровна, студент 2 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: kabanovakat@mail.ru;

Парфенова Виктория Денисовна, студент 1 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: parfenova-vikvikiinbox.ru@yandex.ru;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: grigorian.n.s@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Разработан технологический процесс гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМгб.

Установлено, что при анодировании в электролите на основе серной и фосфорной кислот происходит формирование анодных оксидных пленок с развитым микроструктурированным рельефом, что определяет хорошие адгезионные свойства к последующим покрытиям.

Ключевые слова: защита от коррозии; супергидрофобные покрытия, органические покрытия; обработка поверхности; стеариновая кислота; анодирование алюминия, гидрофобизация.

Modification of anodized aluminum by giving its surface superhydrophobic properties

Hafizova A.I., Kabanova T.A., Parfenova V.D., Abrashov A.A., Grigoryan N.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The technological process of hydrophobization of the surface of aluminum alloy AMg6 has been developed.

It has been established that anodizing in an electrolyte based on sulfuric and phosphoric acids results in the formation of anodic oxide films with a developed microstructured relief, which determines good adhesive properties to subsequent coatings.

Keywords: corrosion protection; superhydrophobic coatings, organic coatings; surface treatment; stearic acid; aluminum anodizing, hydrophobization.

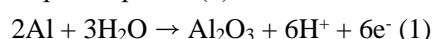
Материалы угол смачивания водой которых превышает 150° при угле скатывания капли менее 10° и наличии выраженной тенденции к самоочищению поверхности, относятся к категории супергидрофобных. Супергидрофобность лежит в основе самоочистки поверхности некоторых растений и насекомых и часто необходима при формировании антикоррозионных, противообрастающих, антиобледенительных покрытий, а также для производства текстильных материалов, устойчивых к загрязнениям [1-4].

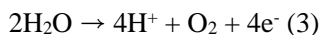
Некоторые материалы, включая алюминий и его сплавы подвержены окислению на воздухе с образованием оксидной пленки, защитная способность которой в ряде случаев недостаточна. Поэтому формирование на поверхности алюминия и его сплавов сплошных супергидрофобных самоочищающихся пленок может являться востребованной альтернативой пассивации растворами соединений Cr(VI), обладающих значительной токсичностью. Однако супергидрофобизация требует предварительного формирования поверхности, обладающей мультимодальной шероховатостью, для осуществления перехода из состояния Венцеля в состояние Касси, с последующей модификацией

агентами, уменьшающими поверхностную энергию. Для придания мультимодальной шероховатости поверхности металла используют различные методы, в том числе и электрохимическое анодирование. В качестве агентов, обладающих низкой поверхностной энергией, используют протяженные алкильные и перфторалкильные цепи функционализированные группой, придающей возможность фиксации на поверхности. В качестве таких соединений используют фторалкилсиланы, октадецилтриметоксисилан, тетрадекановую кислоту, стеариновую кислоту и сополимеры стирола [5].

Настоящая работа посвящена поиску новых методик анодного текстурирования поверхности изделий из Al и его сплавов с последующей гидрофобизацией в растворах на основе стеариновой кислоты.

При выборе электролита и параметров анодирования необходимо учитывать зависимость толщины пленки от анодной плотности тока и продолжительности анодирования. Характер изменения толщины оксидной пленки в процессе анодирования связан с уменьшением скорости роста пленки оксида (1) вследствие увеличения скоростей ее растворения (2) и выделения кислорода (3):





Качественные гальванические покрытия получают при осаждении их на анодную пленку, сформированную в растворе ортофосфорной кислоты концентрацией 350–670 г/л при температуре 18–30°C и плотности тока 1–2 А/дм², в течение 5–15 минут [6]. Существенным недостатком процесса анодирования в ортофосфорной кислоте является его большая чувствительность к малейшим изменениям в составе обрабатываемых сплавов, что ограничивает области его применения. Более универсальным является электролит, содержащий смесь H₂SO₄ и H₃PO₄. Такой электролит позволяет проводить анодирование практически всех алюминиевых сплавов.

Нами для получения анодных оксидных пленок на алюминиевых сплавах марки АМг6 был использован электролит, содержащий смесь 150 г/л H₃PO₄ и 150 г/л H₂SO₄.

Гидрофобизацию поверхности анодированного сплава АМг6 проводили при t = 30–40 °C и τ - 8–10 мин в растворе, содержащем диметилсульфоксид 875 мл/л, а также стеариновую кислоту в количестве 2 г/л.

Установлено, что при анодировании в исследуемом электролите происходит формирование анодных оксидных пленок с развитым микроструктурированным рельефом, что определяло хорошие адгезионные свойства к последующим покрытиям. При этом краевой угол смачивания после процесса гидрофобизации составил 147°.

Показано, что увеличение концентрации стеариновой кислоты в финишном растворе до 4 г/л приводит к значительному увеличению краевого угла смачивания поверхности до 170°.

Параметром гидрофобного покрытия, определяющим его способность к самоочищению, является угол соскальзывания капли воды с его поверхности. При высоком значении угла скатывания капли будет затруднена самоочистка поверхности и снизится коррозионная стойкость покрытия. Установлено, что угол скатывания для формирующегося из разработанного раствора супергидрофобного покрытия составил 4°. Для сравнения угол скатывания для негидрофобизированной поверхности анодированного сплава превышает 90°.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана образцов анодированного алюминиевого сплава АМг6 с супергидрофобным покрытием показали, что супергидрофобное покрытие выдерживает 740 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный анодированный сплав начинает корродировать через 200 ч.

Было исследовано изменение краевого угла смачивания поверхности гидрофобизированных

образцов в зависимости от продолжительности их пребывания в камере соляного тумана.

Установлено, что после экспозиции образцов с покрытием в камере соляного тумана в течение 350 ч поверхность еще сохраняет гидрофобные свойства, а после 520 ч происходит уменьшение краевого угла смачивания со 170° до 85°, что указывает на деградацию защитного покрытия.

Наряду с этим результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что, если покрытие теряет гидрофобные свойства, оно продолжает обеспечивать высокую защиту сплава от коррозии: появление первого очага коррозии основы на образце наблюдалось лишь через 740 ч испытаний.

Таким образом, разработан технологический процесс гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМг6 в растворе, содержащем диметилсульфоксид 875 мл/л, а также стеариновую кислоту в количестве 4 г/л., позволяющий формировать при t = 30–40 °C и τ - 8–10 мин на поверхности анодированного сплава супергидрофобные покрытия.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) показали, что до появления первых очагов коррозии основы образцы с СГФ покрытием выдерживает 740 ч, в то время как необработанный анодированный сплав начинает корродировать через 200 ч.

Список литературы

1. Erbil, H.Y. Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: problems and perspectives // *Langmuir* – 2020 – Vol. 36 – P. 2493-2509.
2. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии* – 2008 – Т. 77 – № 7 – С.619-638.
3. Abrashov, A., Grigoryan, N., Korshak, Y., Vagramyan, T., Grafov, O., Mezhuev, Y. Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions // *Metals* – 2021 – Vol. 11 – P. 1718.
4. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Толмачев Я.В., Серов А.Н. Экологически безопасный раствор гидрофобизации сплава АМг6 на основе стеариновой кислоты и диметилсульфоксида // *Цветные металлы* – 2021 – № 10 – С. 37-42.
5. 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* – 2014 – Vol. 80 – P. 177-183.
6. Девяткина Т.И., Спасская М.М., Москвичев А.Н., Рогожин В.В., Михаленко М.Г. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов для получения качественных гальванических покрытий // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского* – 2013 – №4(1) – С. 109-114.

УДК 620.197

Чугунов Д.О., Кузенков Ю.А.

Защита от коррозии алюминиевого сплава 1105 ингибированными конверсионными покрытиями

Чугунов Дмитрий Олегович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории

Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах

Кузенков Юрий Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории

Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах

Email: osvpkz@outlook.com

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

В последнее время всё большее внимание уделяется переработке материалов и использованию вторичной продукции в конечных изделиях. Одним из алюминиевых сплавов, изготавливаемых из вторичного металла, является сплав 1105. В настоящей работе для защиты сплава 1105 был исследован бесхроматный конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3. Были проведены электрохимические исследования и натурные испытания конверсионных покрытий в городской промышленной атмосфере и в тропическом климате.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, натурные коррозионные испытания.

Corrosion protection of 1105 aluminum alloy with inhibition conversion coatings

Chugunov D.O., Kuzenkov Y.A.

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, Russia, Moscow

Last time, more attention has been paid to the recycling of materials and the use of secondary products in final products.

Alloy 1105 is one of the aluminum alloys made from secondary metal. In this work, to protect alloy 1105, the chromate-free IFKhanAL-3 converting composition was studied. Electrochemical studies of conversion coatings were carried out and atmospheric corrosion tests were carried out in an urban industrial atmosphere and in a tropical climate.

Key words: aluminum alloys, conversion coating, pitting corrosion, corrosion inhibitors, atmospheric corrosion testing

Дюралевый алюминиевый сплав 1105 используется в конструкциях, которые работают преимущественно в холодном климате, при нулевых и отрицательных температурах. В таких условиях он характеризуется повышенной устойчивостью [1]. Особенностью данного алюминиевого сплава является то, что к нему предъявляют менее жёсткие требования по процентному содержанию легирующих элементов и, тем самым, он становится дешевле относительно других дюралей, так как при его изготовлении используется много вторичного металла. Современные экологические реалии требуют всё большего использования вторичных материалов в конечном продукте [2, 3]. В связи с этим, сплав 1105 может являться перспективным для применения в разных климатических зонах при надлежащей коррозионной защите [4].

При оксидировании образцов алюминиевого сплава 1105 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 [5, 6] образуются хорошо сцепленные с подложкой конверсионные покрытия толщиной 3,5 мкм. Однако такое покрытие обладает слабыми защитными свойствами, в том числе после наполнения в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25 [7] с добавлением бензотриазола (БТА). Вероятно, низкие защитные свойства покрытия связаны с многочисленными трещинами на поверхности покрытия, что видно на микрофотографиях. Существенно снизить их количество и сделать покрытие более плотным и менее дефектным может увеличение количества

боратов в конвертирующем составе. Полученное в растворе ИФХАНАЛ-3М, покрытие имеет более плотную структуру, без трещин. Такое покрытие ведёт себя существенно лучше после наполнения в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25 с БТА – на поляризационных кривых потенциал питтингообразования для такого покрытия смещается в положительную сторону до 1,2В (рис. 1).

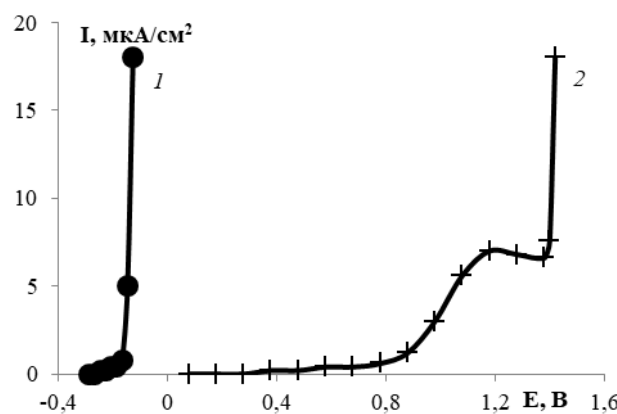
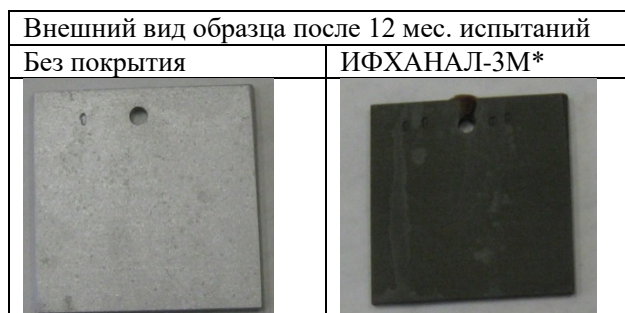


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава 1105 в боратном буферном растворе, содержащем 0.01M NaCl (pH 7.4), с покрытиями, полученными в конвертирующих растворах с последующим наполнением в ИФХАН-25 с БТА: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3М.

В городской промышленной атмосфере (коррозионно-испытательная станция (КИС) г. Москва, Россия) на образцах сплава 1105 без

покрытия первые коррозионные поражения появились в течение первого месяца испытаний. Их количество составило, примерно, 4-6 питтингов на кв. см поверхности образца. В последующие месяцы число коррозионных поражений существенно увеличилось, и на образцах появились крупные тёмные пятна, размером 2-3 мм. На образцах с конверсионным покрытием ИФХАНАЛ-3М за 12 мес. испытаний коррозионных поражений обнаружено не было (рис. 2).



* С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА

Рис. 2. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве 1105 после 12 мес. натуральных испытаний на КИС ИФХЭ РАН в г. Москва, Россия

В тропическом климате (КИС г. Ханой, Вьетнам) образцы алюминиевого сплава 1105 подвержены более активной коррозии, чем на КИС в г. Москва. Первые коррозионные поражения наблюдаются также в первый месяц испытаний, но общее количество питтингов заметно больше – около 10-12 питтингов на кв. см. образца (рис. 3). Уже на третий месяц испытаний группы питтингов образовали коррозионные язвы. К двенадцатому месяцу испытаний такие язвы стали доминирующим типом коррозии на образцах и заняли, примерно, 5-15% от общей поверхности образца. Конверсионное покрытие ИФХАНАЛ-3М защищает сплав 1105 в течение 9 мес. На 12 мес. испытаний на покрытии появились коррозионные поражения. Они являлись поверхностными и были сосредоточены на краях и рёбрах образцов.



* С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА

Рисунок 3. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве 1105 после 12 мес. натуральных испытаний на КИС Хао Лак в г. Ханой, Вьетнам.

Список литературы

1. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. – 209 с.
2. Rui Lin, Bo Liu, Junjie Zhang, Shengen Zhang. Microstructure evolution and properties of 7075 aluminum alloy recycled from scrap aircraft aluminum alloys. // Journal of Materials Research and Technology. – Volume 19 – 2022 – P. 354-367
3. Gabrielle Gaustad, Elsa Olivetti, Randolph Kirchain. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. // Resources, Conservation and Recycling. – Volume 58 – 2012 – P. 79-87.
4. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. Монография, Тамбов: изд-во Першина Р.В., 2016. 555 с.
5. Kuzenkov Y.A., Chugunov D.O., Oleynik S.V., Voititsky V.L. Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – Volume 11, no. 2 – 2022 – P. 541-552.
6. A.S. Kariakin, Yu.A. Kuzenkov and S.V. Oleynik. The protective properties of conversion coatings on 1424 alloy upon oxidation under various conditions. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – Volume 8, no. 2 – 2019 – P. 268-274.
7. Yu.I. Kuznetsov. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – Volume 5, no. 4 – 2016 – P. 282-318.

Химическая и электрохимическая обработка поверхности

УДК 621.357.53

Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ягодкин И.М., Рожков И.М., Аснис Н.А., Абрашов А.А.

Разработка процесса перманганатной очистки стенок отверстий многослойных печатных плат после сверления

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Желудкова Екатерина Александровна – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ilyakhinaa@mail.ru;

Ягодкин Илья Максимович – студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Рожков Илья Максимович – студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович – к.т.н., ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Представлена разработанная трехстадийная технология перманганатной очистки отверстий многослойных печатных плат. После реализации всех стадий процесса поверхность обработанного фольгированного диэлектрика полностью очищается от наволоченного слоя вязких загрязнений, и на ней сформирован однородный шероховатый микрорельеф. Качество химического медного покрытия, нанесенного на очищенную поверхность стенок сквозных отверстий $\varnothing 0,2$ мм в тест-купонах соответствовало баллу D10 по шкале т.н. методики «звездное небо». По достигаемым результатам и технологичности разработанная технология не уступает зарубежным аналогам.

Ключевые слова: печатные платы, наволакивание смолы, перманганатная очистка, травление диэлектрика, подготовка перед металлизацией.

Development of a process for permanganate cleaning of the hole walls of multilayer printed circuit boards after drilling

Grigoryan N.S., Zheludkova E.A., Yagodkin I.M., Rozhkov I.M., Asnis N.A., Abrashov A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The developed three-stage technology for permanganate cleaning of holes in multilayer printed circuit boards is presented. After the implementation of all stages of the process, the surface of the processed foil dielectric is completely cleared of the swept layer of viscous contaminants, and a uniform rough microrelief is formed on it. The quality of the chemical copper coating applied to the cleaned surface of the walls of through holes $\varnothing 0.2$ mm in the test coupons corresponded to the D10 score on the scale of the so-called. methods of "starry sky". According to the results achieved and manufacturability, the developed technology is not inferior to foreign analogues.

Key words: printed circuit boards, resin coating, permanganate cleaning, dielectric etching, preparation before plating.

Введение

Одним из важнейших этапов изготовления многослойных печатных плат (МПП) является очистка после сверления отверстий от загрязнений перед их металлизацией. Поскольку остатки продуктов сверления на поверхности отверстий МПП негативно сказываются на адгезии и равномерности, осаждаемого в отверстиях слоя химической и последующего слоя гальванической меди, требуется весьма тщательная очистка отверстий от наволакиваемых загрязнений. Российские производители МПП использовали для очистки отверстий импортные технологии очистки отверстий и композиции для их реализации. В условиях санкционной политики обострилась необходимость разработки отечественной технологии. Современные импортные технологии очистки отверстий печатных плат после сверления, как правило, реализуются в три стадии.

Набухание – это первая стадия процесса, задача которой ослабить прочность смолы за счет внедрения молекул органического растворителя между цепями полимера. Это необходимо для облегчения

протекания следующей стадии процесса – перманганатного травления диэлектрика. В качестве растворителя могут быть использованы водорастворимые органические спирты, гликолевые эфиры, циклические эфиры и кетоны.

Перманганатное травление – основная стадия процесса «УМ-О». Композиция представляет собой горячий щелочной концентрированный раствор сильного окислителя (солей перманганатов калия или натрия), который реагирует с набухшей на первой стадии смолой. В результате травления на поверхности диэлектрика образуется нерастворимый диоксид марганца, который удаляется с поверхности на заключительной стадии очистки.

Нейтрализация – восстановление диоксида марганца на поверхности стенок отверстий МПП с образованием водорастворимых солей, в результате чего стенки отверстий очищаются от труднорастворимых соединений марганца. В качестве восстановителей могут быть использованы любые водорастворимые соединения, которые могут быть окислены диоксидом марганца.

Экспериментальная часть

На кафедре ИМиЗК разработана технология «УМ-О», представляющая собой трехстадийный процесс перманганатной очистки отверстий, которая позволяет не только удалить наволоченную смолу с поверхности отверстий, но и сформировать на ней шероховатый микрорельеф, способствующий адсорбции палладиевого катализатора на стадии активации процесса химической металлизации отверстий.

В качестве критериев оценки эффективности разрабатываемой технологии очистки были выбраны: показатели удельной убыли массы диэлектрика, мг/дм²; внешний вид торцевой поверхности образцов, оцениваемый с помощью фотографий, полученных на сканирующем Thermo Fisher Scientific Quattro C; сплошность химического медного покрытия, оцениваемая по десятибалльной шкале т.н. методики «звездное небо». В качестве объекта сравнения была выбрана технология очистки «Securiganth P» немецкой компании Autotech, которая широко использовалась на российских производствах ПП.

Раствор для стадии набухания (на основе композиции УМ-О1) содержит: 90-150 мл/л органического растворителя из класса гликолевых эфиров, 50-80 мл/л солилизатора из класса многоатомных спиртов, предотвращающего расслоение раствора, 1,7-2,0 г/л гидроксида натрия, 0,5-1,0 г/л ПАВ. Полученные с помощью конфокального лазерного микроскопа фотографии, иллюстрируют изменение состояния поверхности диэлектрика в процессе набухания в разработанном растворе и свидетельствуют об увеличении объема смолы и развитии поверхности в ходе обработки: через 5 мин высота микровыступов поверхности увеличивается на 3,0 -3,5 мкм, а через 7 минут - на 9-10 мкм.

Для стадии очистки (УМ-О2) использовали 40% раствор перманганата натрия, так как он обладает хорошей растворимостью в воде при 20 °С, что делает возможным приготовление концентрированной жидкой композиции удобной в транспортировке и применении на производстве. Экспериментально установлено, что оптимальным является содержание перманганат-ионов в растворе от 45 ±5 г/л, едкого

натра в растворе 35±5 г/л при продолжительности обработки 12 минут. В этих условиях удельная убыль массы диэлектрика сопоставима со значениями для зарубежного аналога (88-92 мг/дм²). При введении дополнительного неорганического окислителя в малых количествах уменьшается скорость накопления манганат-ионов и увеличивается срок службы рабочего раствора УМ-О2.

Раствор композиции УМ-О3 содержит: 15-30 г/л восстановителя из класса производных водородных соединений азота, 35-40 мл/л серной кислоты, 0,5-1,0 г/л ПАВ, 1 г/л хелатирующего агента. При использовании такого раствора удельная убыль массы диэлектрика сопоставима со значениями зарубежного аналога (88-92 мг/дм²). После обработки в растворе композиции УМ-О3 на поверхности фольгированного диэлектрика не обнаружено остатков диоксида марганца. При накоплении ионов меди (до 10 г/л) в растворе композиции УМ-О3, не содержащей хелатирующих добавок, сплошность последующего химического медного покрытия ухудшается и соответствует баллу D4, в то время как в присутствии в растворе УМ-О3 хелатирующих веществ (1 - 5 г/л) сплошность последующего медного покрытия соответствует баллу D10.

Приведенные на рис. 1 фотографии иллюстрируют, что поверхность образца после реализации трех стадий процесса полностью очищена от слоя вязких смоляных загрязнений, и на ней сформирован однородный шероховатый микрорельеф. Сплошность химического медного покрытия, нанесенного на обработанную поверхность стенок отверстий, соответствует баллу D10.

Заключение

Разработана технология трехстадийной очистки отверстий печатных плат «УМ-О», которая позволяет очистить поверхность отверстий от наволоченной смолы и сформировать на ней шероховатый микрорельеф, способствующий адсорбции палладиевого катализатора на стадии активации процесса химической металлизации отверстий.

Показано, что по достигаемым результатам и технологичности разработанная технология не уступает зарубежному аналогу.

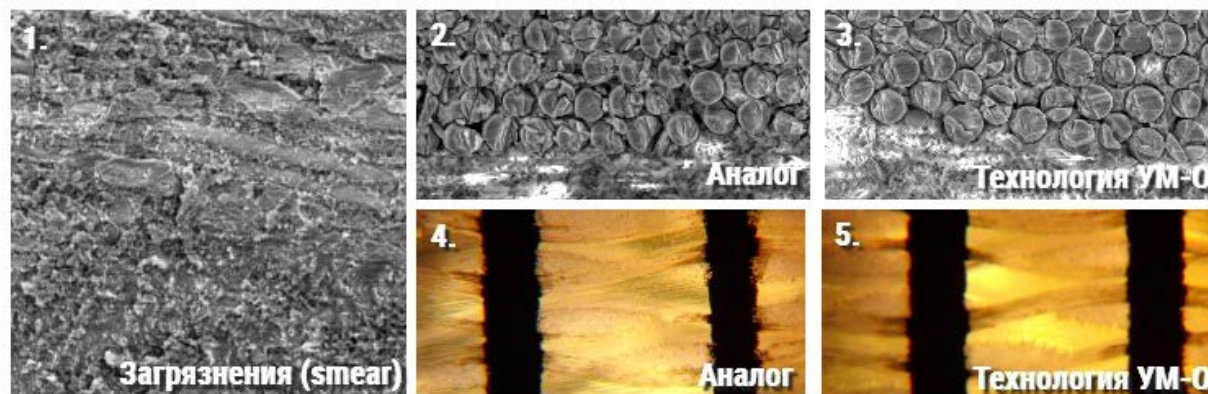


Рис. 1. Фотографии поверхности диэлектрика до (1) и после (2, 3) реализации всех стадий очистки и поверхности химического медного покрытия в отверстиях $\varnothing 0,2$ мм в тест-купонах (4 и 5)

УДК 544.654.2

Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И.

Разработка процесса электроосаждения высокоэнергетических композиционных электрохимических покрытий Ni-B и Ni-Al из электролитов на основе глубоких эвтектических растворителей

Адилова Сабина Сахиловна, аспирант 2 года обучения, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: sabina.adilova3@yandex.ru

Дровосеков Андрей Борисович, к.х.н., ст.н.с, лаборатория строения поверхностных слоев, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Поляков Николай Анатольевич, к.х.н., доцент, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Малкин Александр Игоревич, д.ф.-м.н., зав. лабораторией физико-химической механики и механохимии, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Исследовано влияние состава электролитов на содержание бора и алюминия в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП) Ni-B и Ni-Al, соответственно, как перспективных высокоэнергетических материалов. Высокоэнергетические свойства покрытий Ni-B обусловлены реакцией образования бориды никеля Ni₃B при взаимодействии никеля и бора с выделением большого количества тепловой энергии. Оптимальное соотношение компонентов в композите Ni-B составляет 75 ат.% никеля к 25 ат.% бора. А в случае композитов Ni-Al максимальная энергия теплообразования достигается при соотношении компонентов в покрытии 50 к 50 ат.% Ni и Al.

Ключевые слова: высокоэнергетические покрытия, композиционные электрохимические покрытия, Ni-B, Ni-Al

Development of the process of electrodeposition of high-energy composite electrochemical Ni-B and Ni-Al coatings from electrolytes based on deep eutectic solventsAdilova S.S.¹, Drovosekov A.B.², Polyakov N.A.¹, Malkin A.I.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

The influence of the composition of electrolytes on the content of boron and aluminum in composite electrochemical coatings (CEC) Ni-B and Ni-Al, respectively, as promising high-energy materials, has been studied. The high-energy properties of Ni-B coatings are due to the reaction of formation of nickel boride Ni₃B during the interaction of nickel and boron with the release of a large amount of thermal energy. The optimal ratio of the components in the Ni-B composite is 75 at.% nickel to 25 at.% boron. And in the case of Ni-Al composites, the maximum energy of heat generation is achieved at a ratio of the components in the coating of 50 to 50 at.% Ni and Al.

Key words: high-energy coatings, composite electrochemical coatings, Ni-B, Ni-Al.

Введение

Композиты Ni-B и Ni-Al относятся к классу так называемых высокоэнергетических композитов, имеющих высокую теплотворную способность. В случае композитов Ni-B тепловая энергия образуется в результате взаимодействия никеля и бора с образованием бориды никеля Ni₃B. Таким образом, максимальная энергия теплообразования в таких композитах достигается при соотношении никеля и бора 3:1, или 75 ат.% никеля и 25 ат.% бора в процентном соотношении. А в случае композитов Ni-Al, максимальная энергия теплообразования достигается при соотношении никеля и алюминия 1:1, или же 50 и 50 ат.%. Одним из наиболее перспективных методов получения таких композитов является электроосаждение из электролитов никелирования, к которым добавляют бор и алюминий в виде высокодисперсного порошка. При этом возможно нанесение композиционных электрохимических покрытий Ni-B и Ni-Al (КЭП Ni-

B, Ni-Al) толщиной до нескольких миллиметров и более на металлические изделия различной конфигурации. В ряде случаев метод электроосаждения является незаменимым, позволяя получать легко регулируемые по толщине композиционные покрытия Ni-B и Ni-Al с высокой адгезией к основе.

В нашей работе было исследовано электроосаждение КЭП Ni-B и Ni-Al из электролитов на основе так называемых глубоких эвтектических растворителей (DES, deep eutectic solvents). Важным преимуществом таких электролитов является их производительность, то есть возможность проведения процесса электроосаждения никеля с высокой скоростью. Еще одним значительным преимуществом является предельно низкая концентрация воды: в состав этих электролитов входит фактически только кристаллизационная вода, содержащаяся в гидратах солей никеля. Кроме того, в таких электролитах крайне низка концентрация

растворенного кислорода, являющегося окислителем металлического алюминия. Перспективы применения электролитов на основе DES для формирования композиционных покрытий Ni-Al очевидны и обусловлены возможностью радикального снижения скорости окисления алюминиевой компоненты. И, конечно же, устойчивость суспензии частиц бора и алюминия в электролите в течение длительного времени, исключая при этом необходимость в интенсивном перемешивании электролитов во избежание седиментации частиц твердой фазы. Подобные электролиты способны удерживать частицы твердой фазы во взвешенном состоянии даже при самом слабом перемешивании, обеспечивая как устойчивость суспензии, так и постоянство состава композиционных покрытий в процессе электроосаждения.

Одними из наиболее известных DES электролитов для осаждения никелевых покрытий являются электролиты на основе глубоких эвтектических смесей холин хлорид – мочевины и холин хлорид – этиленгликоль. Такие электролиты достаточно просты в приготовлении и обеспечивают получение качественных никелевых покрытий. При электроосаждении КЭП Ni-B и Ni-Al использовали модернизированные электролиты на основе вышеуказанных смесей, включающие в свой состав дополнительные компоненты – ацетат никеля, сахарин или бутиндиол в качестве добавок – что позволило улучшить морфологию покрытий и существенно снизить дендритообразование при повышенных плотностях тока (1,5 – 2 А/дм²). Исследовано влияние некоторых факторов (содержание бора и алюминия в электролите, концентрация органических добавок в электролите, температура электролита) на содержание бора в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП) Ni-B и Ni-Al.

Экспериментальная часть

Получение КЭП Ni-B из электролита на основе DES холин хлорид – мочевины. Электролит имел следующий состав (г/л): холин хлорид – 560; мочевины – 480; NiCl₂·6H₂O – 280; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O – 150; 2-бутин-1,4-диол – 2; аморфный бор – 0 – 20; температура – 60 °С; катодная плотность тока – 1 А/дм². Перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой при частоте вращения 200 об/мин.

Для приготовления электролита смешивали холин хлорид и мочевины и выдерживали смесь при температуре 80 °С при периодическом перемешивании до образования прозрачного раствора. В полученном DES, также при температуре 80 °С и периодическом перемешивании, последовательно растворяли хлористый никель, уксуснокислый никель и 2-бутин-1,4-диол. К приготовленному электролиту добавляли порошок аморфного бора.

Проведенные эксперименты подтвердили высокую устойчивость дисперсии порошка бора в

DES электролите – даже в отсутствие перемешивания заметной седиментации частиц бора не наблюдалось в течение нескольких суток. При увеличении содержания частиц бора в DES электролите от 2 до 20 г/л содержание бора в КЭП Ni-B почти линейно возрастает (кр. 3 на рис. 1), достигая 22,2 ат.% при содержании бора в DES электролите 20 г/л, что примерно в 2 раза больше содержания бора в КЭП Ni-B (10,9 ат.%), осаждаемых из водного сульфатного электролита с таким же содержанием бора (20 г/л).

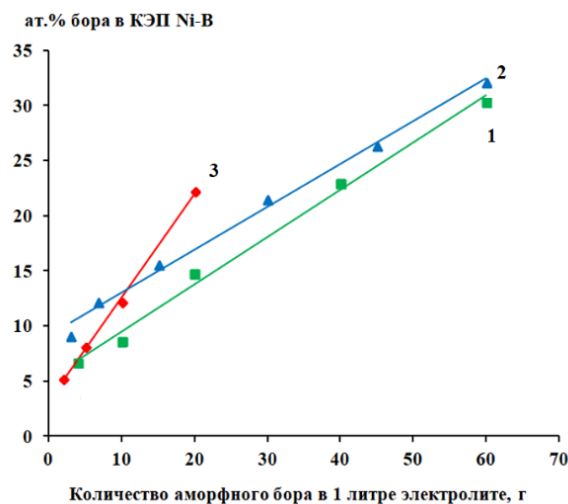


Рис. 1. Зависимость содержания бора в КЭП Ni-B от содержания бора в электролите.

- 1 – электролит на основе DES холин хлорид – этиленгликоль с сахарином;
 2 – электролит на основе DES холин хлорид – этиленгликоль без сахарина;
 3 – электролит на основе DES холин хлорид – мочевины

К недостатку электролита на основе DES холин хлорид – мочевины следует отнести склонность к пенообразованию, из-за которого практически невозможно увеличить содержание порошка аморфного бора в электролите свыше 20 г/л – образующаяся пена начинает перетекать через стенки реакционного сосуда. Пенообразование усиливается при увеличении температуры электролита более 60 °С и интенсификации перемешивания.

Получение КЭП Ni-B из электролита на основе DES холин хлорид – этиленгликоль. Глубокий эвтектический растворитель на основе смеси холин хлорид – этиленгликоль получил более широкое распространение, чем смесь холин хлорид – мочевины, что объясняется, по-видимому, более удобным приготовлением первой: смешение холина хлорида и этиленгликоля происходит заметно быстрее, чем образование DES холин хлорид – мочевины.

DES электролит для получения КЭП Ni-B имел следующий состав (г/л): холин хлорид – 560; этиленгликоль – 480; NiCl₂·6H₂O – 280; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O – 150; сахарин – 0 или 6;

аморфный бор – 0–60; температура – 60 °С; катодная плотность тока – 1 А/дм².

Электролит готовили в такой же последовательности, что и электролит на основе DES холин хлорид – мочевины: сначала приготовили DES холин хлорид – этиленгликоль при температуре 80 °С, а затем в полученной смеси при той же температуре последовательно растворяли остальные компоненты.

Установлено, что при содержании бора от 2 до 10 г/л в электролите на основе DES холин хлорид – этиленгликоль (в отсутствие сахараина в электролите) скорость включения частиц бора в КЭП Ni-B превосходит таковую для DES электролита на основе смеси холин хлорид – мочевины (кр. 2 и кр. 3 на рис. 1). Однако при более высоком содержании бора в электролитах (20 г/л) преимущество по скорости включения бора в покрытие имеет электролит на основе DES холин хлорид - мочевины.

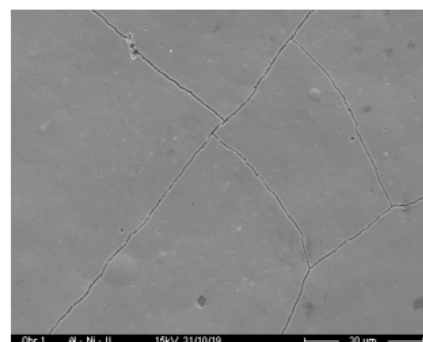
Следует отметить, что для DES электролитов на основе смеси холин хлорид – этиленгликоль нехарактерно пенообразование при введении в них бора, что составляет существенное преимущество данных электролитов перед электролитами на основе смеси холин хлорид – мочевины и не ограничивает верхний предел содержания в них бора. Так, при увеличении содержания бора в электролите на основе DES холин хлорид – этиленгликоль до 60 г/л возможно получить КЭП Ni-B с содержанием частиц бора более 30 ат.%.
Добавка сахараина к DES электролиту на основе смеси холин хлорид – этиленгликоль несколько снижает скорость включения бора в КЭП Ni-B (кр. 1 на рис. 1) и не дает каких-либо преимуществ в улучшении качества получаемых покрытий. Использование сахараина в качестве добавки к электролиту на основе DES холин хлорид – этиленгликоль для получения КЭП Ni-B не оправдано.

Добавка сахараина к DES электролиту на основе смеси холин хлорид – этиленгликоль несколько снижает скорость включения бора в КЭП Ni-B (кр. 1 на рис. 1) и не дает каких-либо преимуществ в улучшении качества получаемых покрытий. Использование сахараина в качестве добавки к электролиту на основе DES холин хлорид – этиленгликоль для получения КЭП Ni-B не оправдано.

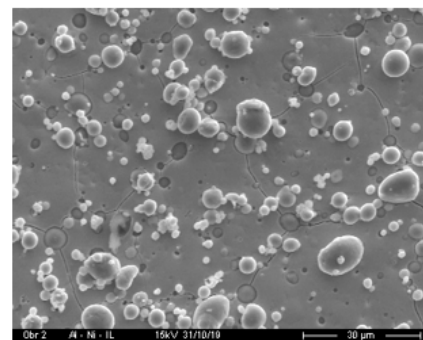
Получение КЭП Ni-Al из электролита на основе DES холин хлорид – мочевины. В экспериментах использовался электролит состава (г/л): холина хлорид – 560; мочевины – 480; NiCl₂·6H₂O – 286; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O – 150; 2-бутин-1,4-диол – 3; алюминиевый порошок АСД-4 – от 0 до 40. Осаждение покрытий проводилось в гальваностатическом режиме при $i_k=0,5$ А/дм². T=60±0,5 °С. Катод – пластины из медной фольги S=2 см². Анод – никелевая фольга чистотой 99,95 %. Толщина осаждаемых покрытий Ni-Al составляла 15–20 мкм.

Поверхность никеля при осаждении в отсутствие алюминия в электролите (рис. 2 а) выглядит гладкой. Такой микрорельеф поверхности обусловлен действием выравнивающей добавки – 2-бутин-1,4-диола.

Покрытие Ni-Al также характеризуется сглаженным микрорельефом. Исключение составляют участки, содержащие частицы алюминия на поверхности (рис. 2 б). И для никелевого покрытия, и для покрытий Ni-Al характерно наличие на поверхности сетки микротрещин.



а



б

Рис. 2. Фотографии поверхности покрытий никелем (а) и Ni-Al (б), полученного из электролита с содержанием АСД-4 40 г/л. Увеличение снимков $\times 1000$

Никелевое покрытие и покрытия Ni-Al содержат небольшие включения углерода и кислорода, зависимость содержания этих элементов в покрытиях от содержания АСД-4 в электролите отсутствует (кр. 3 и кр. 4 на рис.3). По данным РФЭС углерод включен в покрытие в виде фрагментов органических молекул (CH₃C*H₂)₂O, -CH₂- и карбида никеля Ni₃C, а кислород содержит включения (CH₃C*H₂)₂O, NiO, Ni(OH)₂, Al₂O₃.

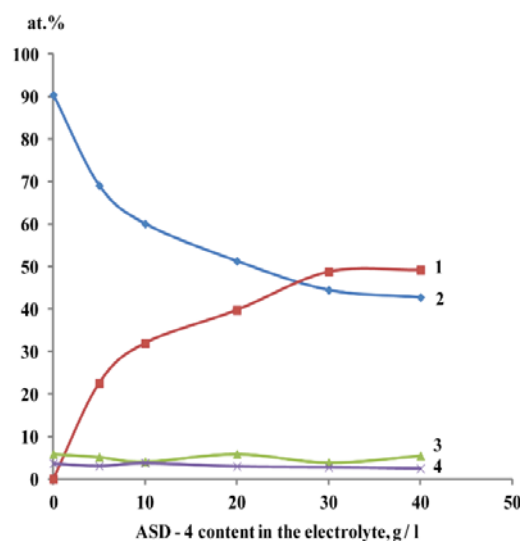


Рис. 3. Зависимость содержания элементов в покрытиях от содержания АСД-4 в электролите. 1 – алюминий, 2 – никель, 3 – углерод, 4 – кислород

Сравнительно небольшая добавка порошка АСД-4 (5 г/л) заметно обогащает покрытия Ni-Al алюминием (рис. 3 кр. 1). С увеличением содержания в электролите алюминиевого порошка его содержание в покрытиях возрастает, достигая максимальных значений при содержании АСД-4 30 и 40 г/л. Судя по низкому содержанию кислорода в покрытиях Ni-Al, алюминий входит в состав покрытий преимущественно в металлическом, не окисленном состоянии.

Поскольку основной проблемой формирования покрытий Ni-Al из водных электролитов является окисление порошка алюминия в растворе, необходимо было оценить стабильность порошка АСД-4 при длительной выдержке в электролите на основе DES с высоким содержанием АСД-4 (40 г/л). После выдержки такого электролита в течение 50 суток при комнатной температуре покрытия Ni-Al осаждаются с таким же содержанием кислорода, как и из свежеприготовленного электролита, т.е. устойчивость частиц алюминия к окислению в электролите на основе DES достаточно высока.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о высокой эффективности электролита на основе глубокого эвтектического растворителя смеси холин хлорид – этиленгликоль при получении высокоэнергетических КЭП Ni-B, поскольку использование данного электролита позволяет достичь оптимального соотношения никеля и бора, и, следовательно, наибольшей полноты реакции при применении данного КЭП в качестве

высокоэнергетических покрытий. А также установлена возможность формирования покрытий Ni-Al из электролита на основе DES холина хлорид – мочевины: порошок алюминия АСД-4 в этом электролите устойчив к окислению, что обеспечивает стабильность состава покрытий Ni-Al. Данные об элементном и фазовом составе электрохимических покрытий Ni-Al свидетельствуют о перспективности их использования в качестве высокоэнергетических покрытий.

Список литературы

1. Arghavanian R., Bostani B., Parvini-Ahmadi N. Characterisation of coelectrodeposited Ni-Al composite coating // *Surface Engineering*. 2015. V. 31 (3). P. 189-193.
2. Данилов Ф.И., Китыка А.А., Шайдеров Д.А., Богданов Д.А., Корний С.А., Проценко В.С. Электроосаждение композиционных покрытий Ni-TiO₂ с использованием электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя // *Электронная обработка материалов*. 2018. Т. 54. №3. С. 21–33.
3. Дровосек А.Б., Малкин А.И., Алиев А.Д., Ширяев А.А. Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий Ni-B // *Практика противокоррозионной защиты*. 2018. №2 (88). С. 41-44.
4. Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. (33). P. 15673-686.

УДК 621.357.7

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Смолякова В.И.

Выравнивающие добавки в электролит меднения печатных плат

Алешина Венера Халитовна – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; aleshina.v.k@muctr.ru;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., профессор, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Смолякова Валерия Игоревна – магистр 1 года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Электрохимическая металлизация отверстий является одной из важнейших стадий технологического процесса изготовления многослойных печатных плат и требует высокотехнологичных электролитов и оборудования. Настоящее исследование посвящено разработке конкурентоспособного отечественного электролита меднения отверстий печатных плат и направлено на изучение влияния природы и концентрации выравнивающих добавок на равномерность медного покрытия в отверстиях печатных плат. Показано, что наиболее равномерные покрытия, сопоставимые по равномерности с покрытиями зарубежного аналога, получаются при сочетании в электролите ингибитора ПЭГ 4000 и выравнивающих добавок Janus Green B и полиэтиленимин.

Ключевые слова: гальваническое меднение, печатные платы, металлизация сквозных отверстий, выравнивающая добавка.

Leveling additives to the electrolyte of copper-plated printed boards

Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S., Smolyakova V.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Electrochemical hole plating is one of the most important stages in the technological process of manufacturing multilayer printed circuit boards and requires high-tech electrolytes and equipment. This study is devoted to the development of a competitive domestic electrolyte for copper plating of printed circuit board holes and is aimed at studying the effect of the nature and concentration of leveling additives on the uniformity of copper coating in printed circuit board holes. It has been shown that the most uniform coatings, comparable in uniformity with those of a foreign analogue, are obtained by combining the PEG 4000 inhibitor and Janus Green B and polyethyleneimine leveling additives in the electrolyte.

Key words: galvanic copper plating, printed circuit board, metallization of through holes, leveling additive.

Введение

Гальванические медные покрытия широко используются в гальванотехнике в качестве подслоя при нанесении многослойных покрытий на детали из стали, цинка и др. металлов, для защиты стали от цементации, для получения гальванопластических копий сложных поверхностей; в электронике для металлизации отверстий печатных плат (ПП) с целью обеспечения электрического контакта токопроводящего рисунка (ТПР) различных слоев многослойных печатных плат (МПП), а также в радиоэлектронике для создания волноводов [1].

Во всех вышеуказанных случаях требуемые технические характеристики изделия в значительной степени определяются равномерностью распределения электроосажденного медного покрытия на различных участках его поверхности.

С развитием электронной промышленности все более возрастает класс точности ПП, который определяется шириной дорожек ТПР, расстоянием между печатными проводниками (по ГОСТ 53.429-2009) [2], а также диаметром отверстий и аспектным соотношением – соотношением диаметра отверстий и толщины ПП. С усложнением конструкций все труднее обеспечивать качественную металлизацию токопроводящего рисунка МПП. Для осаждения гальванических медных покрытий в отверстиях современных МПП требуются высокотехнологичные электролиты, характеризующиеся высокой

рассеивающей способностью, обеспечивающей равномерность медного покрытия при малом отношении диаметра отверстия к его толщине. Стандартные отечественные технологии меднения печатных плат (ГОСТ 23.770-79) [3] не удовлетворяют современным требованиям по рассеивающей способности, а также стабильности и ресурсу электролита. Российские производители вынуждены были использовать импортные технологии. В условиях санкционной политики необходимость разработки отечественных технологий металлизации отверстий ПП чрезвычайно обострилась.

Рассеивающая способность электролитов, как известно, зависит от таких электрохимических факторов, как электропроводность, поляризуемость, которые в свою очередь зависят от состава электролита [4].

В настоящее время для реализации процесса электролитического меднения в промышленности используют сернокислые электролиты меднения с добавлением нескольких видов добавок, которые в литературе условно подразделяют на ингибирующую, выравнивающую и блескообразующую (ускоряющую). Сочетание в электролите этих видов добавок позволяет добиться требуемой рассеивающей способности электролита.

Основная часть

Рассеивающую способность электролита определяли по известной методике [5], используя

шлифы тест-купонов – пластин фольгированного диэлектрика (стеклотекстолита) FR-4 толщиной 1,5 мм (толщина медной фольги 18 мкм) с набором отверстий разного диаметра от 0,2 до 0,8 мм, широко используемых в производстве печатных плат для контроля качества. В данной работе распределение покрытия оценивалось в отверстиях с наименьшим диаметром (0,2 мм) и аспектным соотношением 0,13.

Исследовано влияние выравнивающих добавок на равномерность медного покрытия в отверстиях печатных плат. В качестве базового был выбран электролит состава (г/л): 100 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 200 H_2SO_4 (96%), 0,11 NaCl. Как видно из приведенной на рис. 1 фотографии поперечного шлифа отверстия ПП с покрытием, осажденным в базовом электролите без добавок, покрытие в отверстии неравномерно по толщине – проявляется т.н. эффект «собачья кость» – избыточное нарастание металла на входе отверстия. Рассеивающая способность электролита оценивается параметрами $\text{PC}_{\min} = 43\%$ и $\text{PC}_{\max} = 82\%$.

Для устранения избыточного нарастания меди на входе в отверстие в электролит вводили ингибирующие и выравнивающие добавки. По результатам ранее проведенных экспериментов на кафедре в качестве ингибитора был выбран ПЭГ 4000 1 г/л. С учетом литературных сведений, в качестве выравнивающих добавок были исследованы метиловый фиолетовый (МФ), сафранин Т (СТ), бриллиантовый зеленый (БЗ), Janus Green В (JGB),

полиэтиленимин (ПЭИ) $M_w = 25000$ г/моль в диапазоне концентраций от 3 до 120 мг/л (рис. 2). Покрытия, сформированные в присутствии в электролите метилового фиолетового, сафранина Т и бриллиантового зеленого, наиболее равномерны при их содержании в электролите 6 мг/л.

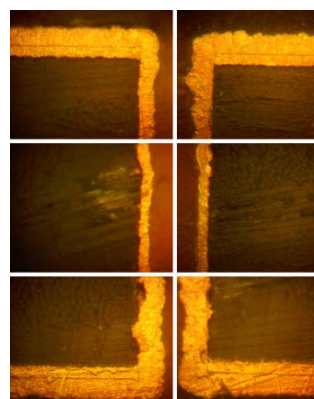


Рис. 1. Фотография поперечного шлифа тест-купона с отверстиями (x500) с покрытием, полученным из электролита базового состава

При использовании в качестве выравнивателей Janus Green В или полиэтиленимина равномерные покрытия формируются в большем диапазоне концентраций 3-120 мг/л (рис. 3).

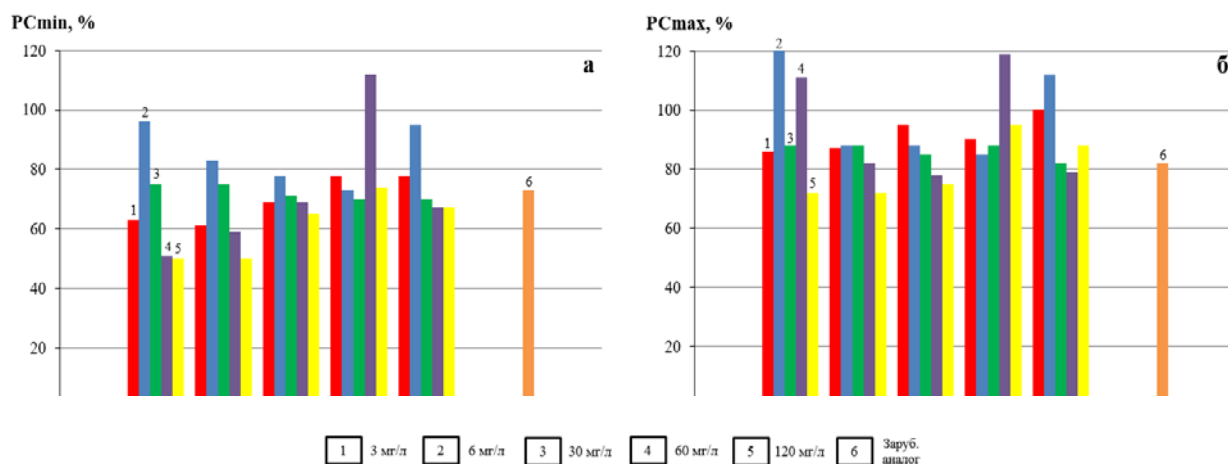


Рис. 2. Распределение покрытия в отверстиях и на поверхности ПП: а – PC_{\min} ; б – PC_{\max}

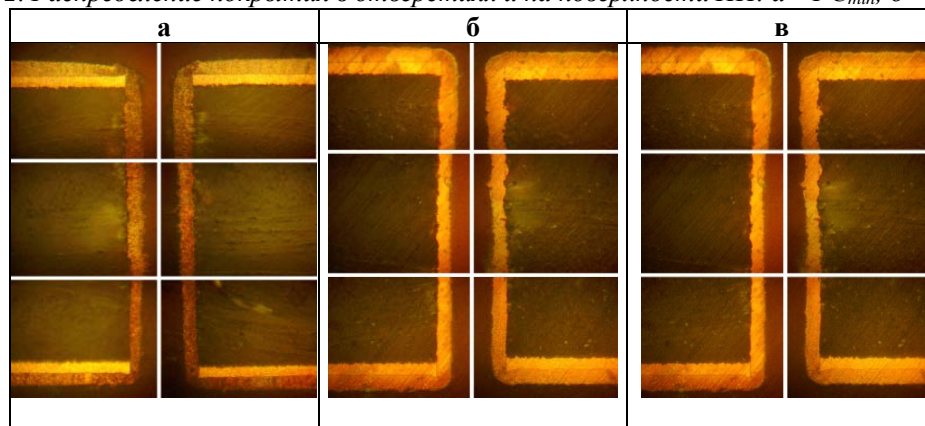


Рис. 3. Фотографии поперечных шлифов тест-купонов с отверстиями (x500) с медным покрытием, осажденным в электролите базового состава в присутствии ингибитора и: а) Janus Green В 60 мг/л; б) полиэтиленимина 30 мг/л; в) зарубежного аналога

Заключение

Показано, что для устранения избыточного нарастания меди на входе в отверстие печатных плат в электролите необходимо вводить ингибирующие и выравнивающие добавки.

Показано, что наиболее равномерные покрытия, сопоставимые по равномерности с покрытиями зарубежного аналога, получаются при сочетании в электролите ингибитора ПЭГ 4000 и выравнивающих добавок Janus Green В и полиэтиленимин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта ВИГ-2022-015.

Список литературы

1. Кудряшов В.А., Темников С.Р., Бажанова А.И. Влияние добавок и реверсивного тока на распределение осадков металла при электрохимическом меднении // Наука без границ, 2018. № 4 (21). С. 107-111.

2. ГОСТ Р 53.429-2009. Платы печатные. Основные параметры конструкции. М., 2012. 11 с. (Стандартинформ).

3. ГОСТ 23770-79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).

4. Зорин Р.А., Алешина В.Х., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Исследование влияния блескообразующих добавок на распределение медного гальванического покрытия в сквозных отверстиях печатных плат // Успехи в химии и химической технологии, 2020. Том XXXIV. № 6. С. 35-37.

5. Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A., Kuznetsova T.I. Additives to the electrolyte for copper plating of through-holes in multilayer printed-circuit boards // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2021. Vol. 10, No 4. P. 1661-1676.

УДК 621.9: 621.382.002

Калиниченко А.С., Ковенский А.Е., Басинюк В.Л.

Адаптивное управление процессами разделения полупроводниковых пластин на кристаллы

Калиниченко Александр Сергеевич – д.т.н., директор Центра, УО «Белорусский государственный технологический университет» Беларусь, г. Минск, 220006, ул. Свердлова, 13а; почта: akalinich@belstu.by
Ковенский Алексей Евгеньевич – начальник научно-технического центра ОАО «Планар»

Беларусь, г. Минск, 220033, Партизанский пр-т., 2, корп. 2-31
Басинюк Владимир Леонидович – д.т.н., проф., директор Центра ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси» Беларусь, г. Минск, 220072, ул. Академическая, 12

В статье приведены результаты исследований в области разработки методических подходов к созданию адаптивной системы управления приводными системами на примере прецизионного оборудования ОАО «Планар» для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы, в котором для реализации этого процесса используется два основных программно-управляемых привода, включая привод рабочей подачи стола с зубчато-ременной передачей, обеспечивающий рабочую подачу до 200 мм/с и высокоскоростной прецизионный электрошпиндель с аэростатическими опорами, имеющий частоты вращения до 60000 об/мин.

Ключевые слова: адаптивное управление, микроэлектроника, мониторинг, приводы, прецизионная обработка

Adaptive control of the processes of separation of semiconductor wafers into crystals

Kalinichenko A.S.¹, Kovensky A.E.², Basinyuk V.L.³

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

²OJSC “Planar”, Minsk, Republic of Belarus

³Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

The article presents the results of research in the development of methodological approaches to the creation of an adaptive control system for drive systems on the example of precision equipment of JSC “Planar” for the separation of semiconductor wafers into crystals, in which two main software-controlled drives are used to implement this process, including a working table feed drive with a gear-belt drive that provides working feed up to 200 mm/s and a high-speed precision electrospindle with aerostatic supports, having rotation speeds up to 60,000 rpm.

Keywords: adaptive control, microelectronics, monitoring, drives, precision machining

Введение

Устойчивая тенденция минимизации размеров микросхем обуславливает необходимость уменьшения ширины реза и прилегающей к нему дефектной зоны при разделении полупроводниковых пластин на кристаллы алмазным режущим диском с использованием современного прецизионного оборудования. Это способствует не только увеличению числа кристаллов на ней, но и увеличению выхода годной продукции.

Исследованиям процессов прецизионной обработки и разработке конструкций оборудования для их реализации посвящены работы многих известных ученых, таких как Д.Н. Решетов, А.С. Пронников, А.П. Кузнецов, А.В. Пуш и др. Однако при этом, как правило, рассматриваются вопросы взаимосвязи точности и жесткости [1–9], а также использование систем контроля геометрических параметров обрабатываемых поверхностей и управления для внесения соответствующих корректировок при их отклонении от заданных. Однако при современном уровне требований к микронной точности, в особенности в микроэлектронике, решение этих проблем зачастую не может быть обеспечено без мониторинга механических колебаний и их учета в системах

адаптивного управления приводами оборудования [10].

Целью исследования была разработка методических подходов к созданию адаптивной системы управления приводными системами прецизионного оборудования для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы.

Методический подход.

В прецизионном оборудовании для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы для реализации этого процесса используется два основных программно-управляемых привода:

– привод рабочей подачи стола с зубчато-ременной передачей, обеспечивающий рабочую подачу до 200 мм/с;

– высокоскоростной прецизионный электрошпиндель с аэростатическими опорами, имеющий частоты вращения до 60000 об/мин.

При разгоне, рабочем ходе и торможении стола, на котором размещается разделяемая на кристаллы полупроводниковая пластина, возникают механические колебания с собственной частотой как в направлении подачи, так и в определенный момент – перпендикулярно ей в горизонтальной плоскости. Типовая осциллограмма этих колебаний показана на рисунке 1.

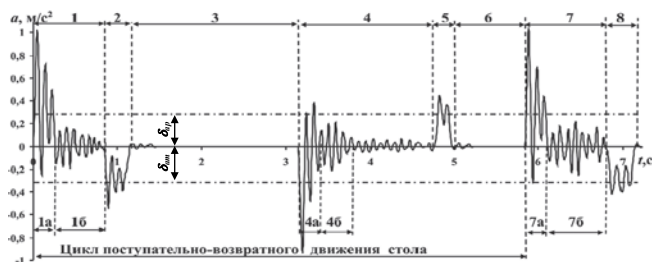


Рис. 1. Структурированная типовая осциллограмма колебаний рабочего стола при его движении с создаваемым приводом ускорением: 1, 7 — разгон стола и движение со скоростью 100 мм/с (1а, 7а — разгон стола, 1б, 7б — колебания стола в момент его достижения рабочей скорости подачи и движения с этой скоростью, имеющие вид «биений») в одном прямом направлении; 2, 8 — торможение стола двигателем; 3 — неподвижное положение стола, при котором полупроводниковая пластина смещается на шаг перпендикулярно направлению движения стола и алмазный режущий диск опускается на нужную глубину ее реза; 4 — разгон стола до скорости подачи 60 мм/с и его рабочее движение в обратном направлении (4а — разгон стола; 4б — колебания стола в момент его остановки, имеющие форму «биений»); 5 — остановка стола; 6 — неподвижное положение стола, в процессе которого алмазный режущий диск поднимается

При установившемся вращении электрошпинделя возникают вынужденные радиальные и осевые колебания вала с консольно установленным на оправке алмазным режущим диском, амплитуда которых зависит от частоты вращения электрошпинделя и эксцентриситета установки алмазного режущего диска на оправке. Типовой характер влияния частоты вращения электрошпинделя на относительные (к амплитуде резонансных колебаний) амплитуды радиальных и осевых колебаний для конкретизированных электрошпинделя и оправки с алмазным режущим диском показаны на рисунках 2 и 3.

Вследствие приведенных выше механических колебаний увеличивается ширина прорезаемого паза и прилегающей к нему дефектной зоны, снижается стойкость алмазного режущего диска вследствие возникновения повышенного пульсирующего давления на боковые поверхности режущей кромки. В ряде случаев могут возникать поломки алмазного режущего диска. Для снижения отрицательного влияния приведенных выше факторов на ширину прорезаемого паза и прилегающей к нему дефектной зоны увеличивается длина холостого хода рабочего стола при его разгоне до рабочей скорости подачи и снижается частота вращения электрошпинделя.

В основу методического подхода к созданию адаптивной системы управления режимами функционирования приводными системами прецизионного оборудования для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы было положено предположение о том, что может быть

установлена взаимосвязь между параметрами механических колебаний, включая колебания с собственными частотами и вынужденных колебаний, с шириной прорезаемого в полупроводниковой пластине паза и прилегающей к нему дефектной зоны, режимами функционирования приводов рабочего стола и высокоскоростного прецизионного электрошпинделя и на ее основе определены и созданы посредством адаптивной системы мониторинга колебаний и автоматизированного управления оптимальные режимы функционирования.

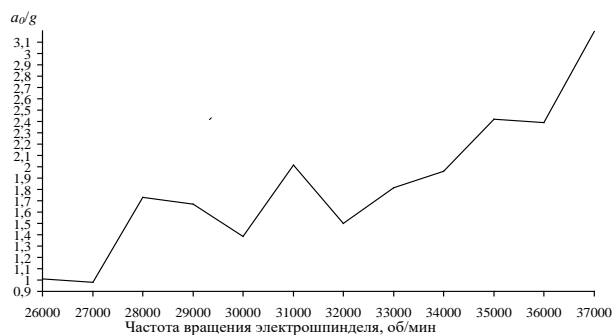


Рис. 2. Относительный уровень осевых виброускорений вала электрошпинделя

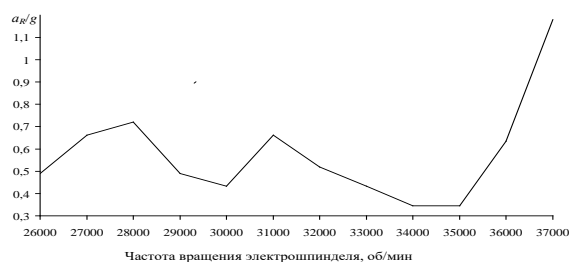


Рис. 3. Относительный уровень радиальных виброускорений вала электрошпинделя

Результаты исследований и их обсуждение

Частоты вращения электрошпинделя изменялись от 24000 об/мин до резонансной 37000 об/мин частоты вращения с шагом 1000 об/мин.

Анализ рисунков 1-3 показал следующее:

- мониторинг и анализ параметров механических колебаний рабочего стола позволяет определить посредством системы мониторинга виброускорения и установить в автоматизированном режиме посредством ЧПУ станка минимизированную с учетом параметров колебаний и их допустимой амплитуды величину холостого хода, обеспечив максимально достижимую производительность процесса разделения полупроводниковых пластин на кристаллы, исключив поломку алмазного режущего диска и полупроводниковой пластины;

- частота вращения электрошпинделя в рабочем диапазоне 26000...37000 об/мин варьирования ее величин оказывает существенное влияние на амплитуду колебаний его вала, причем его величина изменяется практически в три раза и характер зависимости от частоты вращения электрошпинделя имеет

определенные различия при частотах 34000...35000 об/мин;

– режимы функционирования приводных систем, параметры механических колебаний стола, а также осевых и радиальных колебаний вала электрошпинделя с аэростатическими опорами и комплексно взаимосвязаны с шириной прорезаемого паза и прилегающей к нему дефектной зоны, при этом при определенных режимах функционирования суммарная ширина паза и дефектной зоны может достигать ~ 45% толщины алмазного режущего круга, и она может быть уменьшена путем установки технически обоснованной длины холостого хода и адаптивного управления частотой вращения электрошпинделя в ~ 1,3 раза с соответствующим увеличением числа кристаллов на полупроводниковой пластине, при этом может быть существенно повышена стойкость алмазного режущего диска и производительность процесса обработки.

Так, например, при величине кристаллов ~ 1x1 мм и диаметре полупроводниковой пластины \varnothing 200 мм число размещаемых на ней кристаллов может быть увеличено за счет уменьшения дефектной зоны и ширины реза практически на четверть.

Заключение

Анализ результатов проведенных исследований подтвердил возможность созданий эффективной системы адаптивного управления приводными системами на примере прецизионного оборудования с ЧПУ ОАО «Планар» для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы, основанная на мониторинга и автоматизированном анализе параметров колебаний рабочего стола и электрошпинделя с аэростатическими опорами. При этом ширина реза и прилегающей к нему дефектной зоны может быть уменьшена в ~ 1,3 раза с соответствующим увеличением числа кристаллов на полупроводниковой пластине, существенно повышена производительность процесса разделения полупроводниковых пластин на кристаллы и увеличена стойкость алмазного режущего диска.

Список литературы

1. Каштальян И.А. Программирование и наладка станков с числовым программным управлением: учебно-методическое пособие для студентов

машиностроительных специальностей высших учебных заведений – Минск: БНТУ, 2015. – 135 с.

2. Додонов В.В. Точность следящих приводов подачи станков с ЧПУ // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2004. – №8. – С.45-55.

3. Решетов Д.Н., Портман В.Т. Точность металлорежущих станков. – М.: Машиностроение. – 1986. – 336 с.

4. ГОСТ Р ИСО 17359-2009. Контроль состояния и диагностика машин. Общее руководство по организации контроля состояния и диагностирования / Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 20 с.

5. Никитин Ю.Р., Абрамов И. В. О построении системы диагностирования станков с ЧПУ // Мехатроника, автоматизация и управление. – 2011. – № 4. – С. 32–35.

6. Ковенский, А.Е., Басинюк В.Л., Глазунова А.А. Мониторинг и управление параметрами колебаний высокоскоростного электрошпинделя на аэростатических подшипниковых опорах// Актуальные вопросы машиноведения: сб. научн. тр. / Объедин. ин-т машиностроения НАН Беларуси; редкол.: С.Н. Поддубко [и др.]. – 2019. – Вып. 8. – С. 154–158.

7. Басинюк В.Л., Волкотруб Р.Е., Лобкова М.П., Школык С.Б. Некоторые особенности подшипниковых узлов прецизионных высокоскоростных электрошпинделей // Актуальные вопросы машиноведения: сб. научн. тр. / Объедин. ин-т машиностроения НАН Беларуси; редкол.: С.Н. Поддубко [и др.]. – 2017. – Вып. 6 – С. 173–176.

8. Кузнецов Н.К., Перепельгина А.Ю., Кононенко Р.В. Идентификация параметров и моделирование динамики трехмассовой мехатронной системы // Вестник ИРГТУ. – № 3. – 2010. – С. 6 – 11.

9. Рыбалко А.П. Адаптивные, диагностические и программные возможности универсальной системы ЧПУ FlexNC // Автоматизация в промышленности. – 2010. – №5. – С. 21 – 26.

10. Папина С. С., Басинюк В. Л. Комбинированные приводы координатных систем для прецизионного разделения полупроводниковых пластин на кристаллы. – Объединенный ин-т машиностроения Нац. акад. наук Беларуси. – Минск: РИПО, 2016. – 118 с.

УДК 621.382

Калиниченко А.С., Тычинская И.Д., Басинюк В.Л.

Технологический цикл механической обработки подложек чипов «кремний на сапфире»

Калиниченко Александр Сергеевич – д.т.н., директор Центра,
УО «Белорусский государственный технологический университет»
Беларусь, г. Минск, 220006, ул. Свердлова, 13а; akalinich@belstu.by

Тычинская Ирина Дмитриевна – научный сотрудник
Басинюк Владимир Леонидович – д.т.н., проф., директор Центра
ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»
Беларусь, г. Минск, 220072, ул. Академическая, 12

В статье приведены результаты исследований лезвийной обработки с использованием современных модификаций кубического нитрида бора (КНБ) подложек тонких пластин из сапфира, используемых для изготовления микросхем типа «кремний на сапфире» (КНС). Эти микросхемы ориентированы на применение, вследствие повышенных быстродействия и устойчивости к радиоактивному воздействию, в космической и специальной технике. При правильном выборе геометрии режущего инструмента, параметров оснастки и режимов резания такая обработка может быть осуществлена и позволяет получить шероховатость на уровне 20-30 нм.

Ключевые слова: КНБ, КНС, лезвийная обработка, микроэлектроника, сапфир, остаточные напряжения

Technological cycle of mechanical processing of «Silicon-on-Sapphire» chip substrates

Kalinichenko A.S.¹, Tychinskaya I.D.², Basinyuk V.L.²

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

²Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

The article presents the results of studies of blade processing using modern modifications of cubic boron nitride (CBN) substrates of thin plates made of sapphire used for the manufacture of “Silicon-on-Sapphire” microcircuits (SOS). These microcircuits are focused on application in space and special equipment due to increased speed and resistance to radioactive exposure. With the right choice of cutting tool geometry, tooling parameters and cutting modes, such processing can be carried out and allows you to obtain a roughness at the level of 20-30 nm.

Keywords: KNB, SOS, blade processing, microelectronics, sapphire, residual stresses

Введение

Для микроэлектроники, работающей в открытом космосе, весьма высока вероятность разрушающего воздействия потока частиц электронов и более тяжелых ядер, а также жесткого излучения гамма- и рентгеновских лучей. При этом, для сравнения энергия протонов на Большом адронном коллайдере составляет всего 7 ТэВ, тогда как энергия протонов в космических лучах может достигать 300 000 000 ТэВ [1]. К одному из наиболее эффективных путей создания микросхем для таких условий можно отнести использование при их изготовлении кристаллов на базе, так называемых, композитов «кремний на сапфире» (КНС). Вследствие относительно небольших объемов производства микроэлектроники для космической техники, стоимость одного сложного логического микрочипа для космоса может достигать 100 тыс. долларов США [1]. К этому можно добавить, что в США существуют жесткие регламенты, устанавливающие требования к чипам класса Space или Military. Определен круг оборудования, где должны применяться такие чипы, а не обычные промышленные микросхемы. Как в Европе, так и в США существуют нормативные документы, определяющие спецификацию микроэлектроники (ЕКА руководствуется нормативом ESCC, а NASA — DSCC) [1].

При изготовлении КНС пластину из сапфира, имеющего достаточно высокую твердость,

предварительно утоняют, как правило, поэтапным шлифованием и полированием, после чего на ее поверхность наносится ~1,2 мкм кремния. Затем на ней формируются кристаллы и осуществляется их отделение от пластины.

Необходимо отметить, что в наше время электроника является самой динамичной отраслью экономики в мире. Среднегодовые темпы ее роста составляют более 7% в год. Отрасли промышленности, связанные с электроникой, производят продукции на 15 триллионов долларов [2].

В связи с достаточно высокой твердостью сапфира возникают определенные технологические проблемы с его обработкой и для ее реализации необходим более твердый режущий инструмент, чем твердосплавные резцы [3]. Кроме этого, материал имеет относительно высокую хрупкость и при его абразивной механической обработке, как правило, возникают остаточные внутренние напряжения, отрицательно сказывающихся на служебных свойствах микросхем [2, 4-6].

Одним из перспективных путей комплексного решения этих проблем может быть лезвийная обработка тонкой пластины из сапфира резцами из современных модификаций кубического нитрида бора. При этом, подбором определенной геометрии режущей кромки инструмента и режимов обработки можно обеспечить «скалывание» микрочастиц с поверхности сапфира, обеспечив не только на

порядок и более повышение производительности процесса утонения пластины, но и обеспечить приемлемые для последующей суперфинишной обработки шероховатости поверхности и минимизированные остаточные напряжения.

Поэтому была поставлена задача по оценке возможностей лезвийной планаризации пластин из сапфира.

Методика исследований.

В качестве базового режущего материала обработки пластины из сапфира использовался кубический нитрид бора, имеющий твердость ~750 ГПа. Скорость «резания» превышала 1000 м/мин. Для обработки была разработана и изготовлена

специальная оснастка. Обработка осуществлялась на серийном изготавливаемой на ОАО «Планар» установка ЭМ 2090, ориентированной на утонение полупроводниковых пластин.

Для исследований шероховатости обработанных поверхностей использовался сканирующий зондовый микроскоп HT-206 и профилограф-профилометр TESA RUGOSURF 20.

Результаты исследований и их обсуждение.

2D и 3D-профиль с ACM обработанной поверхности показан на рисунке 1, а осциллограмма поверхности – на рисунке 2. Результаты контроля шероховатости приведены в таблице 1.

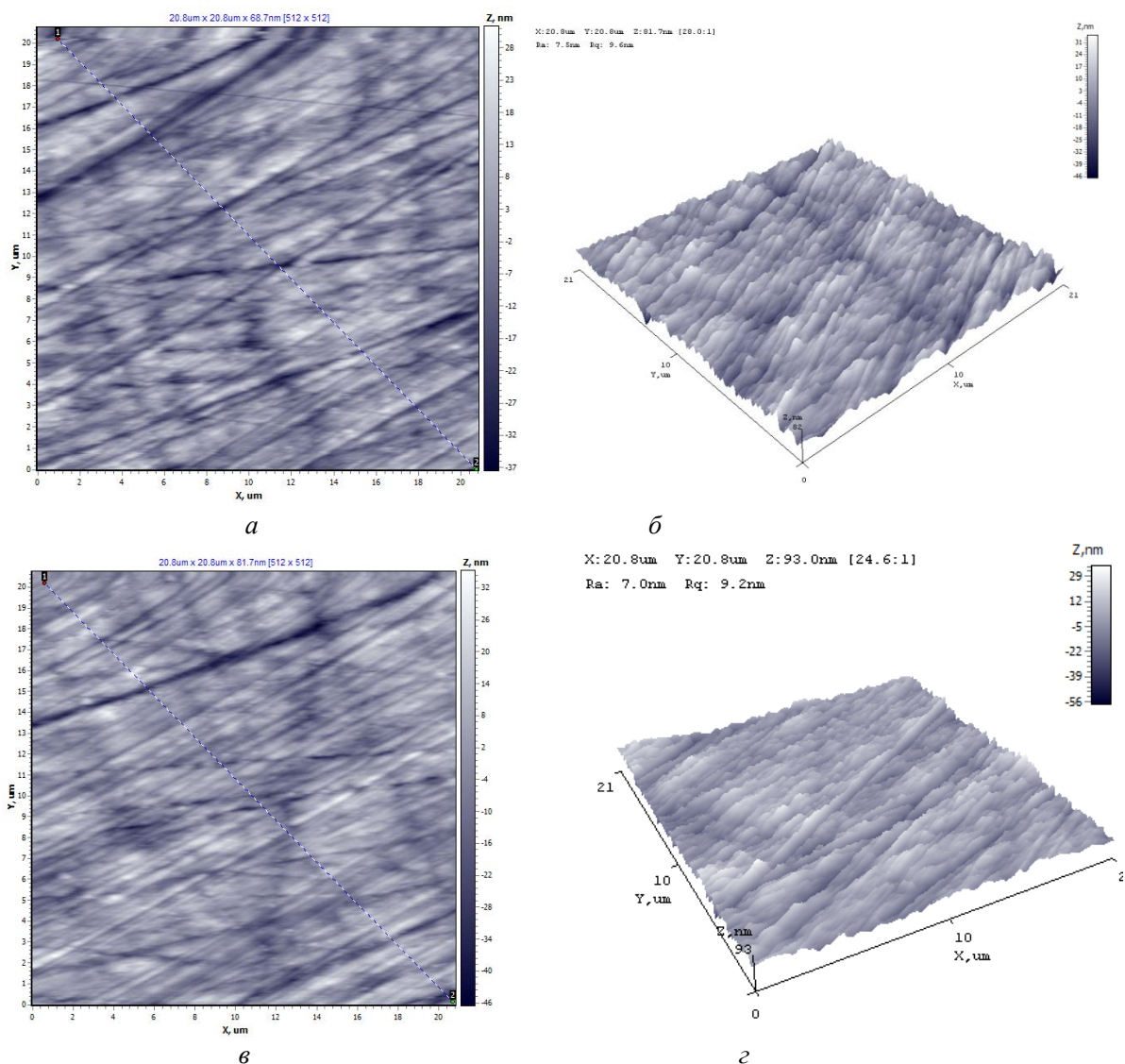


Рис. 1. 2D (а,в) и 3D-профиль (б,г) профиль с ACM после механической лезвийной обработки

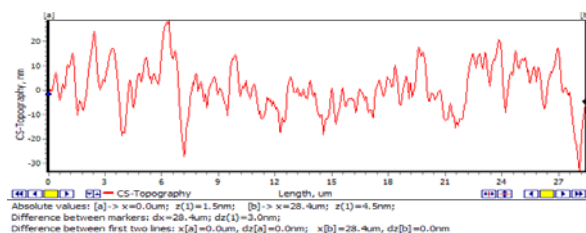


Рис. 2. Осциллограмма обработанной поверхности после механической обработки

Таблица 1. Результаты обработки данных по шероховатости

Предварительная механическая обработка		Чистовая механическая обработка	
Профиль	Шероховатость Ra, мкм	Профиль	Шероховатость Ra, мкм
1	0,132	6	0,017
2	0,127	7	0,020
3	0,129	8	0,020
4	0,134	9	0,018
5	0,133	10	0,020
Среднее, мкм	0,131	Среднее, мкм	0,019
Среднее квадратическое отклонение, мкм	0,0029	Среднее квадратическое отклонение, мкм	0,0014
Коэффициент вариации, %	2,2	Коэффициент вариации, %	7,4

В результате проведенных исследований было также установлено, что использование современных оборудования, оснастки, режущих материалов и программно-аппаратных средств контроля и управления позволяют обеспечить утонение и планаризацию посредством КНБ поверхностей тонких пластин из сапфира. При этом для достижения приемлемых для предварительной обработки параметров целесообразно использование высокоскоростных прецизионных электрошпинделей с аэростатическими опорами, снабженных встроенной системой оперативного контроля параметров колебаний и позволяющих обеспечить высокую плавность работы при скоростях резания лезвийным инструментом 1000 м/мин и более, а также модульных программно-аппаратных средств, позволяющих с использованием этих данных осуществить адаптивное управление параметрами функционирования электрошпинделя, специальных резцовых головок и устанавливаемых в них современного режущего инструмента на основе таких материалов, как, например, кубический нитрид бора.

В рамках проводимых исследований для достижения высокой плавности и управляемой, с учетом возможных резонансов, жесткости системы «обрабатываемая заготовка–инструмент–резцовая головка–шпиндель» был разработан специальный скоростной (до 60 000 об/мин) электрошпиндель на аэростатических опорах с управляемым положением вала относительно корпуса, контролем его колебаний и регулируемой жесткостью подшипниковых опор путем изменения давления сжатого воздуха в аэростатических опорах с использованием модульных программно-управляемых средств.

Была разработана оснастка, позволяющая управлять углами резания в сочетании с обеспечением высокой жесткости системы «резцовая головка–державка–пластина КНБ». При этом был осуществлен подбор режущих углов пластины КНБ, выполненной в виде усеченного конуса.

Заключение

В статье рассмотрены современные материалы микроэлектроники типа КНИ с подложкой из пластины сапфира (КНС), используемые в

аэрокосмической и военной технике, их особенности и проблемы технологий обработки, связанные с высокой твердостью. Показано, что в качестве одной из возможных технологий их обработки может быть использована лезвийная обработка режущими пластинами типа кубический карбонитрид бора (BC_2N), имеющий твердость 750 ГПа, превышающую твердость сапфира.

Было установлено, что для реализации этого подхода необходима специализированная оснастка и оборудование, обладающее комплексом определенных свойств.

Список литературы

1. Микросхемы для космоса. [Электронный ресурс]: сайт. — URL: <https://academcity.org/content/mikroshemy-dlya-kosmosa> (дата обращения 03.03.2023).
2. Перспективы и тенденции развития микроэлектроники [Электронный ресурс]: сайт. — URL: <https://studopedia.org/12-3700.html> (дата обращения 03.03.2023).
3. Российская микроэлектроника для космоса [Электронный ресурс]: сайт. — URL: <http://odnako.su/hi-tech/pc-hardware/-75030-rossiyskaya-mikroelektronika-dlya-kosmosa-kto-i-cto-proizvodit> (дата обращения 03.03.2023).
4. Особенности получения инструментальных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора [Электронный ресурс]: сайт. — URL: https://studopedia.su/9_5609_osobennosti-polucheniya-instrumentalnih-materialov-na-osnove-almazai-kubicheskogo-nitrida-bora.html (дата обращения 03.03.2023).
5. Сверхтвердые материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора для лезвийного инструмента [Электронный ресурс]: сайт. — URL: https://studme.org/73733/tehnika/sverhtverdye_material_y_osnove_almazai_kubicheskogo_nitrida_bora_lezviynogo_instrumenta (дата обращения 02.03.2023).
6. Синани А.Б., Дынкин Н.К., Литвинов Л.А., Коневский П.В., Андреев Е.П. Твердость сапфира в различных кристаллографических направлениях // Известия РАН. Серия Физическая, 2009, Т. 73, № 10, С. 1463-1465.

УДК 621.9.047.4:621.357.74.049.75

Капустин Ю.И., Жирухин Д.А., Ворожко В.А.

Способ металлизации вакуумно-плотной керамики на основе нитрида алюминия для последующего гальванического нанесения никелевого покрытия

Капустин Юрий Иванович, д.п.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: kapustin.i.i@muctr.ru;

Жирухин Денис Александрович, к.т.н., специалист по УМР 1 категории кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ворожко Виталий Алексеевич, магистр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе изучено влияние состава металлизационных паст на характеристики керамических корпусов. Наиболее оптимальные составы паст для металлизации алюмонитридной керамики являются: паста на основе молибдена ПБВ-22А – состав стекла БВ - 22А и соотношение Мо/стекло 75/35; на основе вольфрама – паста ВПСТМ 2-А с соотношением W/стекло 80/20 и 70/30, что соответствовало требованиям ГОСТа по величинам вакуумной плотности, адгезии и позволило добиться низкого теплового сопротивления на границе металл-керамика.

Ключевые слова: металлизация вакуумно-плотной керамики, алюмо- нитридная керамика, металлизационные пасты

Development of a method for metallizing vacuum-dense ceramics based on aluminum nitride for subsequent nickel coating

Kapustin Y.I., Zhirukhin D.A., Vorozhko V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, the influence of the composition of metallization pastes on the characteristics of ceramic cases has been studied. The most optimal compositions of pastes for metallization of aluminum nitride ceramics are: paste based on molybdenum - glass composition BV - 22A and Mo / glass ratio 75/25; based on tungsten - paste VPSTM 2-A with a ratio of W / glass 80/20 and 70/30, which met the requirements of GOST in terms of vacuum density, adhesion and made it possible to achieve low thermal resistance at the metal-ceramic interface.

Keywords: metallization of vacuum-tight ceramics, aluminum nitride ceramics, metallization pastes.

Для электронных приборов с большой потребляемой мощностью, высокой степенью надежности и скоростью функционирования важной задачей является отвод тепла, что сказывается на сроке службы изделий. Эту задачу помогает решить использование высокотеплопроводных материалов, например нитрида алюминия.

Керамика из нитрида алюминия, используемая в радио- и электронной технике, подвергается металлизации, а также последующей пайке с металлоконструкциями [1]. Металлизацию керамики производят в целях создания токопроводящего слоя на части поверхности изделия для получения вакуум плотного соединения керамики с металлом, то есть для создания металлокерамической конструкции.

Цель работы заключалась в разработке способа металлизации вакуумно-плотной керамики на основе нитрида алюминия для последующего гальванического нанесения никелевого или медного покрытия.

Методика эксперимента

В качестве метода металлизации был выбран способ нанесения на поверхность алюмонитридной керамики слоя тугоплавкого порошка из Мо или W, с добавками из стекла включающий SiO₂, BaCO₃, MgO, CaCO₃, HVO₃, Al₂O₃, при последующем вжигании нанесённого слоя в восстановительной среде.

Основными компонентами в составе металлизационного покрытия были тугоплавкие металлы – молибден или вольфрам. Для нанесения металлизационной пасты на керамическую основу использовался метод сеткографии. Вжигание металлизационного покрытия в керамику производили при температуре 1300°C в смеси азота и водорода. На металлизированную керамику гальваническим методом наносили второй металлический слой из никеля толщиной 3-12 мкм или меди – 3-30 мкм. Контроль качества полученного металлизационного покрытия на керамики производился по ГОСТовским методикам [2].

Результаты и их обсуждение

В работе было изучено влияние состава металлизационных паст на характеристики керамических корпусов. Требования к металлокерамическим подложкам отражены в ГОСТе 20419-83, согласно которому величина адгезии должна составлять 1 кг/мм², количество изгибов вдоль оси вывода до отрыва от пластины – ≥ 3 , скорость натекания при обдуве гелием – $1 \cdot 10^{-6}$ Па·м³/с. На поверхность алюмонитридной керамики наносился металлизационный состав, состоящий из тугоплавкого порошка Мо с добавками стекла (для последующего нанесения гальванического никеля) или из тугоплавкого порошка W с добавками стекла

(для последующего нанесения гальванической меди). Изменение в металлизационном составе соотношения молибдена (вольфрама) к стеклу приводило к видоизменению характеристик керамических корпусов (табл.1-2).

Металлизационный состав на основе молибдена содержал пасту БВ-22А и стекло (9-10% SiO₂, 0,5-2%

MgO, 3-4% Al₂O₃, 1-2% HVO₃, 3-5% CaCO₃, 1-3% BaCO₃). Как видно из таблицы 1, образцы с соотношением Мо/стекло 65/35 и 85/15 не соответствуют ГОСТу по вакуумной плотности и адгезии, а образец с соотношением 80/20 – по адгезии. Образцы с соотношением Мо/стекло 70/30 и 75/25 можно рекомендовать для создания металлокерамической конструкции.

Таблица 1. Характеристики керамических корпусов для молибден содержащих составов

Соотношение Мо/стекло масс.доля, %	Адгезия (кг / мм ²)	Изгибы	Скорость натекания при обдуве He (Па·м ³ /с)	Толщина слоя первого слоя металлизации (мкМ)	Удельное сопротивление второго слоя металлизации (10 ⁻⁶ Ом · см)
65/35	0,7	2	3·10 ⁻⁵	15	8,6
70/30	1,5	10	4,5·10 ⁻⁷	17	8,7
75/25	1,6	8	4,3·10 ⁻⁷	16	8,6
80/20	0,8	8	2,5·10 ⁻⁶	20	8,7
85/15	0,5	7	2,3·10 ⁻⁵	18	8,6

Таблица 2. Характеристики керамических корпусов для вольфрам содержащих составов

Паста	Соотношение W/стекло масс.доля, %	Адгезия (кг / мм ²)	Изгибы	Скорость натекания при обдуве He (Па·м ³ /с)	Толщина первого слоя металлизации (мкМ)	Удельное сопротивление второго слоя металлизации (10 ⁻⁶ Ом · см)
ВПСТМ 2	80/20	2	4	4,4·10 ⁻⁷	16	1,6
ВПСТМ 2	70/30	0,1	1	2·10 ⁻⁶	18	1,7
ВПСТМ 2-А	80/20	4	7	4,3·10 ⁻⁷	17	1,7
ВПСТМ 2-А	70/30	5	5	4,6·10 ⁻⁷	20	1,6
ВПБВ-22А	80/20	3	4	3,5·10 ⁻⁷	18	1,6
ВПБВ-22А	70/30	4	5	3,6·10 ⁻⁷	23	1,7

Металлизационный состав на основе вольфрама состоял из паст ВПБВ-22А, ВПСТМ 2, ВПСТМ 2-А и стекла СТ-1 (40-50% MnCO₃, 10-20% алунд электровакуумный, 20-30% MnCO₃, TiO₂). Лучший результат продемонстрировали образцы, в состав которых входила паста ВПСТМ 2-А (табл. 2).

Процесс создания металлокерамической конструкции состоит из большого количества операций (более 14), каждая из которых может оказывать влияние на конечные характеристики изделия. Тем не менее, выбор оптимальной по составу металлизационной пасты, в конечном итоге,

определяет выходные технические параметры изделия.

Список литературы

- 1.Беляков А.В., Кузнецова И.Г., Куфтырев Р.Ю., Пилавова Л.В., Серегин В.С. Металлизация керамики из нитрида алюминия (обзор) // Стекло и керамика. - 2012. - № 8. - С. 26–30.
- 2.ГОСТ 20419-83. Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования. Дата введения 01.01.1985.

УДК 669.248

Коровкин А.В., Дроздова Ю.В., Поляков Н.А., Цупак Т.Е.

Некоторые причины низкого уровня адгезии никелевого покрытия

Коровкин Андрей Викторович – аспирант 5го курса заочной формы обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; заместитель главного металлурга по покрытиям и неметаллическим материалам АО «НПО Энергомаш им. академика В.П. Глушко»; почта andrea69@inbox.ru; Дроздова Юлия Викторовна – ведущий инженер-технолог АО «НПО Энергомаш им. академика В.П. Глушко»;

Поляков Николай Анатольевич – к.х.н., зав.лабораторией Строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева; Цупак Татьяна Евгеньевна - д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., 9, тел.: +7(499)978-59-90;

АО «НПО Энергомаш им. академика В.П.Глушко», Химки, Россия

141401 Московская обл., Химки, ул.Бурденко, д.1, тел.: +7(495)286-92-83

ИФХЭ РАН, Москва, Россия

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Адгезия никелевого покрытия является одной из важнейших характеристик качества деталей, применяемых в ракетно-космической технике. Выбор операций по подготовке поверхности никелевых сплавов существенным образом сказывается на сцеплении никелевого покрытия. Контрольные и технологические операции по никелевым покрытиям и исследования мест с недостаточной адгезией позволяют выявить причины ее низкого уровня. В настоящей работе представлены материалы по определению причин низкого уровня адгезии никелевого покрытия.

Ключевые слова: Никелевое покрытие, адгезия никеля, причины недостаточного сцепления никеля

Solution for forming adhesive rough layer on the surface of conductive pattern before pressing internal layers of multilayer printed circuit boards

Korovkin A.V.¹, Drozdova Y.V.², Polyakov N.A.³, Tsupak T.E.¹

1.D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

2.NPO Energomash named after V.P. Glushko, Khimki, Russia

3.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The adhesion of the nickel coating is one of the most important characteristics of the quality of parts used in rocket and space technology. The choice of operations for the preparation of the surface of nickel alloys significantly affects the adequacy of the adhesion of the nickel coating. Control and technological operations on nickel and studies of places with insufficient adhesion allow us to identify the causes of its low level. In this paper, materials are presented to determine the causes of the low level of adhesion of the nickel coating.

Keywords: Nickel coating, nickel adhesion, causes of insufficient nickel adhesion.

Адгезия покрытия является одной из важнейших характеристик, определяющих эксплуатационные свойства деталей любой отрасли, в том числе ракетно-космической техники. Недостаточные адгезионные свойства покрытия, обнаруженные на этапе изготовления какого-либо узла, приводят, как минимум, к необходимости повторного нанесения покрытия. Поэтому, для предотвращения появления дефектов покрытия, выраженных в виде вздутий, отслоений и т. п., необходимо четкое понимание причин, приводящих к появлению некондиционного покрытия, для их исключения.

В настоящей работе проведена оценка влияния абразивной обдувки электрокорундом на качество сцепления никелевого покрытия на образцах из материала ХН58МБЮД-ИД (ЭК-61). Для исследования были отрезаны от одной заготовки из материала ЭК-61 и изготовлены 6 образцов в виде прямоугольного параллелепипеда размером 50x20x10. Для трех образцов была выполнена

обдувка электрокорундом. Далее все 6 образцов прошли, одновременно, операции по подготовке поверхности: обезжиривание, травление в смеси кислот, анодное травление, химическая активация, катодная активация, включая межоперационные промывки. Нанесение никелевого покрытия расчетной толщиной 250 мкм проводили из электролита с органическими добавками [1], [2]. Образцы с никелевым покрытием подвергали термической обработке [3], выполненной по режиму старения материала ЭК-61. Термообработка показала, что на всей поверхности образцов, прошедших обдувку электрокорундом присутствуют множественные дефекты в виде вздутий (пузырей) никелевого покрытия размером от доли мм до 15 – 20 мм (рис.1а). На образцах без обдувки электрокорундом вздутий не обнаружено.

Для проведения исследований никелевое покрытие в областях дефектов было принудительно снято путем вскрытия пузырей и последующего

отрыва покрытия на всех трех образцах. Снятие никелевого покрытия было проведено произвольно из областей дефектов, расположенных на разных участках поверхности. Кроме этого, никелевое покрытие было принудительно снято с поверхности, где дефекты отсутствовали.

При визуальном анализе внутренней поверхности никелевого покрытия обнаружено, что в областях расположения дефектов (вздутий) покрытие имеет светлую блестящую поверхность (рис.1б по стрелкам 1). В областях принудительного отрыва поверхность покрытия темно-серая, матовая (рис.1б по стрелкам 2). На поверхности образца, расположенной под пузырем, поверхность также имеет светлый оттенок (рис.1а по стрелке 1), в то время как, на поверхности принудительного отрыва - цвет более темный (рис.1а по стрелке 2). Светлая и блестящая внутренняя поверхность никелевого покрытия в области дефектов позволяет квалифицировать их как «водородные пузыри».

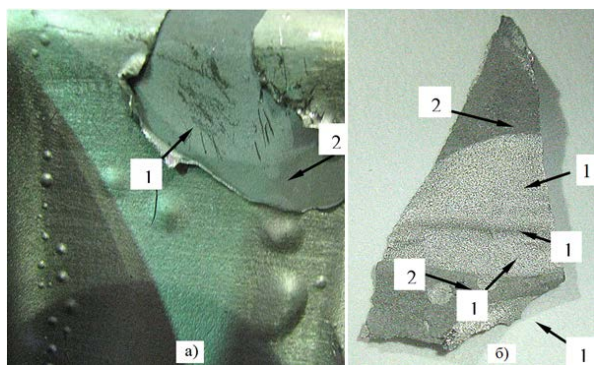


Рис.1 Фрагмент образца с принудительно отделенным никелевым покрытием (а) и внутренняя поверхность отделенного никелевого покрытия (б). Стрелками показаны: 1 - области водородных пузырей, 2 – области принудительного отрыва покрытия. Увеличено.

Электронномикроскопическое исследование внутренней поверхности покрытия показало, что в пузырях на поверхности покрытия присутствует множество неметаллических и не проводящих частиц, заряжающихся под электронным пучком (рис.2 по стрелкам 3). В областях принудительного отрыва покрытия количество таких частиц значительно меньше.

Проведенным микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) установлено, что в спектрах от этих частиц присутствуют алюминий и кислород (рис.3). Такой состав частиц позволяет квалифицировать их как частицы электрокорунда, которыми обрабатывалась поверхность образцов и на которые впоследствии было проведено электроосаждение никелевого покрытия.

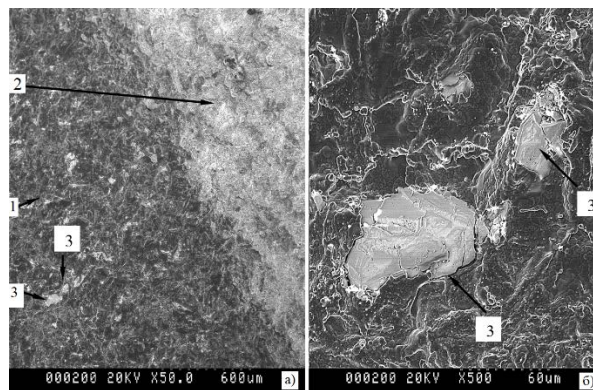


Рис.2 Электронное изображение внутренней поверхности никелевого покрытия на границе разделяющей области водородного пузыря и принудительного отрыва покрытия (а) и увеличенное изображение частиц электрокорунда в области водородного пузыря (б). Стрелками показаны: 1 - поверхность водородного пузыря, 2 – поверхность принудительного отрыва покрытия, 3 – частицы электрокорунда.

С целью определения особенностей формирования диффузионной зоны между основным материалом и никелевым покрытием был проведен МРСА внутренней поверхности никелевого покрытия в области пузырей и в областях принудительного отрыва покрытия. Как следует из полученных результатов, на внутренней поверхности покрытия в областях пузырей присутствуют незначительные количества элементов основного материала: железо ~ 0.6%, хром ~ 0.5% (рис.4а). В областях принудительного отрыва никелевого покрытия на внутренней поверхности последнего в значительных количествах присутствуют элементы основного материала образца: железо ~ 8.6%, хром ~ 10.2% (рис.4б).

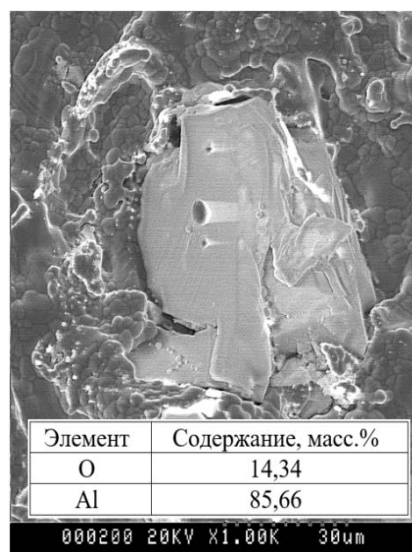


Рис.3 Частица электрокорунда на внутренней поверхности никелевого покрытия в области водородного пузыря и результат количественного МРСА частицы.

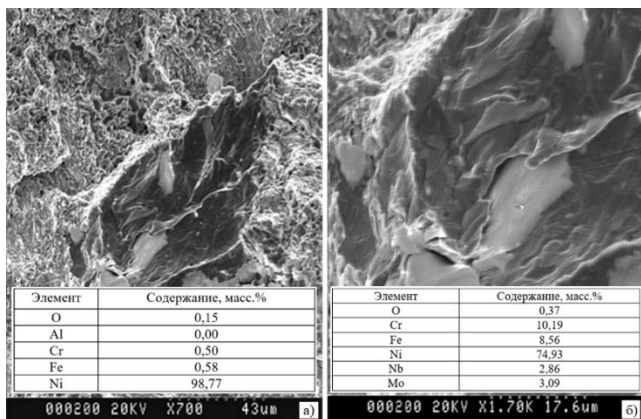


Рис.4 МРСА внутренней поверхности никелевого покрытия в областях вздутия (а) и принудительного отрыва (б)

Эти результаты свидетельствуют о том, что в областях водородных пузырей диффузионная зона в покрытии не сформирована из-за наличия на границе «покрытие – основной» материал в несплошностей (зазоров), существовавших до операции термообработки.

Результаты и их обсуждение

Как показали проведенные исследования на границе «никелевое покрытие - основной материал образца», в случае применения абразивной обработки, всегда присутствует значительное количество частиц электрокорунда, выявляемых на всех обдуваемых поверхностях. Значительное количество внедренных в поверхность частиц корунда позволяют сделать вывод о том, что проведение подготовки поверхности, включающее щелочное обезжиривание, травление в смеси кислот, травление на обратном токе в ванне «хлористого» никелирования не позволяет гарантированно удалять внедренные в покрываемую поверхность инородные частицы. Поэтому частицы электрокорунда всегда присутствуют на покрываемой поверхности и являются причиной низкой адгезии покрытия, способствующими образованию водородных пузырей.

Наличие частиц на границе «покрытие – основной материал» существенно облегчает процесс

образования полостей на границе «частица – покрытие», в которых при осаждении покрытия молизуется водород. Водород в полостях на границе частица – покрытие может находиться под высоким давлением, которое при нагреве увеличивается пропорционально росту температуры и при превышении предела текучести никелевого покрытия происходит образование дефекта в виде пузыря.

Выводы

Образование большого количества дефектов в виде вздутий по всей поверхности никелевых покрытий, осажденных на предварительно отпескоструенные основы из сплава ЭК-61, может происходить вследствие значительного загрязнения поверхности электрокорундом.

Фактором, непосредственно вызывающим образование дефектов, является наводораживание и последующая молизация водорода в местах, загрязненных частицами электрокорунда.

Существующая на предприятиях технология подготовки поверхности под гальваническое нанесение никелевого покрытия не обеспечивает гарантированного удаления частиц корунда.

Список литературы

1. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты : специальность 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора техничен наук / Цупак Татьяна Евгеньевна; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.- Москва, 2008.- 35 с.- Место защиты: Российский химико-технологический Ун-т им Д.И. Менделеева.- Текст : непосредственный.
2. Пашенкова М.С., Двойных И.Г., Коровкин А.В., Цупак Т.Е. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатно-сукцинатно-хлоридного электролита в присутствии ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. Т. 21, №9. – С. 49-53.
3. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – С.284.

УДК 667.6

Левочкина А.А., Апанович Н.А., Ерохина И.Д.

Исследование влияния стеклянных микросфер на тиксотропные свойства наполненных эпоксидных композиций

Левочкина Анна Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Annatlife16161@yandex.ru.

Апанович Николай Алексеевич – к.х.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Ерохина Ирина Дмитриевна – инженер-исследователь; ОАО «Котласский химический завод», Россия, Москва, 117105, 1-й Нагатинский пр., 6 стр.1 .

Защита металлов от коррозии — это актуальная задача современного мира. Одним из эффективных способов защиты металлоконструкций являются лакокрасочные покрытия. Несмотря на то, что лакокрасочные материалы и покрытия на их основе известны достаточно давно, современная промышленность предъявляет к ним новые жесткие требования.

Ключевые слова: антикоррозионные покрытия, тиксотропия, эпоксидные олигомеры, стеклянные микросферы.

Investigation of the effect of glass microspheres on the thixotropic properties of filled epoxy compositions

Levochkina A.A.¹, Apanovich N.A.¹, Erokhina I.D.²

1.D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

2.Kotlas chemical plant, Moscow, Russian Federation

Protection of metals from corrosion is an urgent task of the modern world. One of the most effective ways to protect metal structures are paint coatings. Despite the fact that paint and varnish materials and coatings based on them have been known for a long time, modern industry imposes new stringent requirements on them.

Keywords: anticorrosive coatings, thixotropy, epoxy oligomers, glass microspheres.

Введение

Одной из активно развивающихся отраслей промышленности, где широко востребованы лакокрасочные материалы, и покрытия на их основе является судостроение и судоремонт. Современные тенденции в технологии окраски судов направлены на создание толстостенных покрытий, обладающих значительной величиной нестекающего слоя, который необходим для предотвращения образования подтеков при нанесении на вертикальную поверхность. Как известно, величина нестекающего слоя лакокрасочного материала, определяется его тиксотропными свойствами [1]. В свою очередь эти свойства можно регулировать введением неорганических веществ [2]. Необходимо отметить, что неорганические добавки толерантны к типу полимерной матрицы, что делает их довольно универсальными. В качестве таких добавок могут выступать различные соединения, имеющие пластинчатую структуру, так и обладающие развитой удельной поверхностью [3]. Однако, как видно из анализа периодической литературы, имеются лишь общие рекомендации по применению таких добавок [4].

Экспериментальная часть

В нашей работе в качестве тиксотропной добавки

были выбраны полые, стеклянные, тонкостенные борсиликатные микросферы, с удельной плотностью – 0,28 г/см³ и средним диаметром частиц 30 микрон, производство которых во всем мире развивается на протяжении последних десятилетий. Достоинством этих микросфер являются низкая плотность и развитая удельная поверхность, а также инертность к агрессивным средам. В качестве полимерной матрицы были выбраны эпоксидиановые олигомеры с эпоксидным эквивалентом 450г/экв. в сочетании с полиаминами, так как покрытия на их основе широко используются в качестве антикоррозионной защиты различных металлоконструкций. Основу неорганической дисперсной фазы составляет сульфат бария. Соотношение полимерной матрицы и неорганической фазы выбрали на основании суммарной критической объемной концентрации этой фазы, при этом избыток полимера составил 20% от критического [5]. Приготовление лакокрасочных систем вели диспергированием по методу «тощих паст» [6].

На рисунке 1 представлен график зависимости толщины нестекающего слоя от содержания микросфер в исследуемых системах, в которых объемное содержание сульфата бария было постоянным, а содержание микросфер изменялось от 5 до 25 об.% на общую рецептуру.

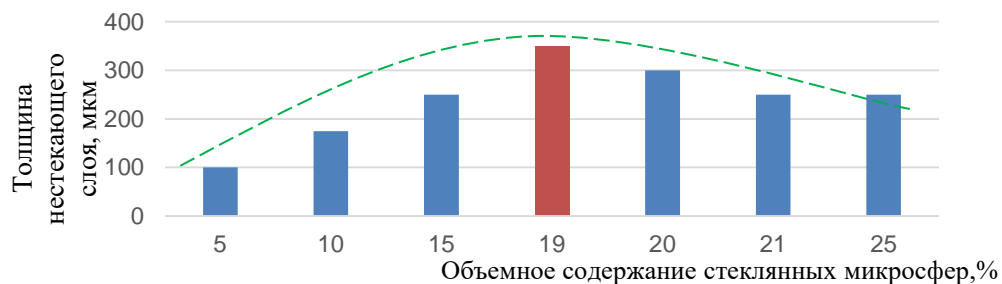


Рисунок 1. Зависимость толщины нестекающего слоя от объемного содержания микросфер

Как видно зависимость величины нестекающего слоя от объемного содержания микросфер носит экстремальный характер с максимумом – 19 об%. По нашему мнению, это может быть связано с различными физико-химическими процессами, происходящими в системе. Так при низком содержании микросфер за счет их электростатических взаимодействия между собой в системе возникают благоприятные условия для возникновения явления структурирования с участием

этих микросфер и полимерной матрицы. А при прохождении через определенное «критическое» содержание микросфер они более охотно взаимодействуют между собой, образуя вторичные агрегатов, а не с полимерной матрицей, за счет чего тиксотропные свойства ухудшаются.

В пользу этого предположения свидетельствует влияние объемного содержания микросфер на седиментационную устойчивость исследуемой системы [7], приведенное на рисунке 2.

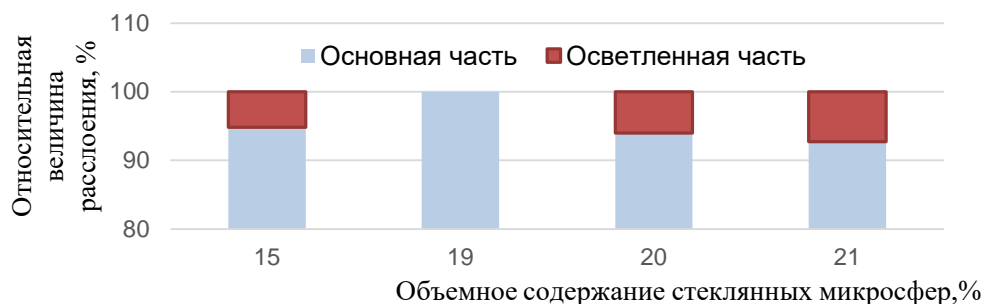


Рисунок 2. Влияние объемного содержания микросфер на седиментационную устойчивость системы

Как видно, система с содержанием микросфер 19 % стабильна на протяжении 120 суток.

Заключение

Таким образом, в ходе проделанной работы получено, что введение полых стеклянных микросфер в наши эпоксидные лакокрасочные системы приводят к увеличению нестекающего слоя за счет придания этой системе тиксотропных свойств. Так при использовании полых стеклянных микросфер с удельной плотностью – $0,28 \text{ г/см}^3$ и средним диаметром частиц 30 мкм при их объемном содержании 19% величина нестекающего слоя составляет 350 мкм, при это система седиментационно устойчива в течении 120 суток.

Список литературы

1. Кирсанов Е.А., Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. – М.: Техносфера, 2016. – 384с.
2. Лебедева Е.А., Кулакова О.С., Дринберг А.С.,

Контроль реологических характеристик лакокрасочных материалов // Научно-технические тезисы докл. VI Международной научно-технической конференции. – 2019. – С. 36-37.

3. Патент РФ № 2020133276, 09.10.2020.

4. Патент РФ № 2008127186/04, 07.07.2008.

5. Потапчик А.Н., Егорова А.Л. Определение критической объемной концентрации пигментов в покрытиях на основе эпоксидных пленкообразователей: сравнение методов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. – 2019. – С.82-91.

6. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. – Ленинград: Химия, 1986. -160с.

7. Антонова М.В., Карапузова Н.А., Апанович Н.А., Исследование влияния поверхностно-активных веществ на стабильность воднодисперсионных люминофорсодержащих суспензий // Успехи химии и химической технологии. – 2010. – с.13-18.

УДК 621.357. 7

Лопухова Е.В., Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

Разработка процесса иммерсионного золочения в производстве печатных плат

Лопухова Екатерина Владимировна – студент; lopoohova18@gmail.com;

Мазурова Диана Викторовна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Смирнов Кирилл Николаевич – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – профессор, д.т.н., заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Целью работы являлась разработка процесса иммерсионного золочения, предназначенного для нанесения финишного покрытия на контактные площадки и другие элементы токопроводящего рисунка печатной платы. В качестве объекта исследования взят раствор, содержащий дицианоаурат калия, лиганд хелатного типа, восстановитель и буферизирующую добавку. Изучено влияние условий проведения процесса иммерсионного золочения на толщину покрытия золотом, определены оптимальные параметры, при которых покрытие удовлетворяет требованиям стандарта IPC-4552.

Ключевые слова: иммерсионное золочение, ENIG, финишные покрытия, печатные платы

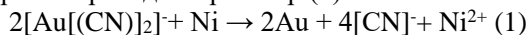
Development of an immersion gold plating process for printed circuit boardsLopuhova E.V.¹, Mazurova D.V.¹, Smirnov K.N.¹, Vagramyan T.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The aim of the work was to develop an immersion gilding process designed to apply a finishing coating to contact pads and other elements of the conductive pattern of a printed circuit board. The object of study was a solution containing potassium dicyanoaurate, a chelate-type ligand, a reducing agent, and a buffering additive. The influence of the conditions of the immersion gilding process on the thickness of the gold coating is studied, and the optimal parameters are determined under which the coating meets the requirements of the IPC-4552 standard.

Key words: immersion gilding, ENIG, finish coating, printed circuit boards

Введение

Иммерсионное золочение - это процесс нанесения тонкого слоя золота до 0,2 мкм на подслоу химически осажденного никеля (~3–6 мкм) для защиты медных токоведущих участков печатной платы от окисления и обеспечения ровной поверхности при поверхностном монтаже при помощи пайки [1]. Процесс заключается в контактном замещении: золото из комплексного иона, находящегося в растворе, восстанавливается на более электроотрицательной поверхности никеля, ионы которого переходят в раствор (1):



Продукты реакции образуют прочный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, вследствие чего свободных цианидов в растворе нет [2].

Помимо соли золота в растворы иммерсионного золочения вводятся комплексообразующие вещества, которые также позволяют связывать никель в комплексы, снижая вредное влияние ионов никеля, накапливающихся в растворе. В качестве лигандов хелатного типа могут применяться этилендиаминеталастиковая кислота, гидроксиэтилендиаминтриацетат, тетрагидроксиэтилендиамин, дигидроксиэтилендиаминдиацетат, этилендиаминтетрапропионовая кислота, глицерин, иминодиацетат, диэтилентриаминпентаацетат (ДТРА), N,N-бискарбоксиметилглицин (НТА), гидроксиэтилглицин. В качестве буферизирующих добавок подходят глицин, лимонная кислота,

малоновая кислота, щавелевая кислота, винная кислота, янтарная кислота [5].

Дополнительно в раствор иммерсионного золочения могут быть добавлены различные восстановители (аскорбиновая кислота, гидроксилламин, гидразин, диметиламиноборан, тиомочевина, гидрохинон, формальдегид, муравьиная кислота и формиат натрия и др.), за счет чего возможно повышение качества пайки [6].

Возможно повышение скорости процесса при введении ионов металлов, радиус которых сопоставим с радиусом иона золота [7].

Экспериментальная часть

В данной работе в качестве объекта исследования процесса иммерсионного золочения выбран раствор, содержащий дицианоаурат калия, лиганд хелатного типа, восстановитель и буферизирующую добавку. Золото наносили на подслоу автокаталитически осажденного сплава Ni-P. Процесс осуществляли на фольгированном текстолите марки FR-4.

Основными критериями качества покрытия иммерсионным золотом являются толщина и адгезия к подложке. В работе проведены исследования влияния параметров процесса на эти характеристики. Измерения толщины иммерсионного золота проводились при помощи рентгенофлюоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-7000. Тест на адгезию производился при помощи скотч-теста согласно стандарту IPC-TM-650 TM 2.4.1.

Установлено, что при осаждении золота толщина покрытия равномерно увеличивается во всем

исследуемом диапазоне времени (1 час), что может свидетельствовать о вкладе автокаталитического процесса в присутствии восстановителя (рис. 1). При этом покрытие, осаждаемое в течении 10-15 минут удовлетворяет требованиям стандарта IPC-4552 (0,05-0,125 мкм).

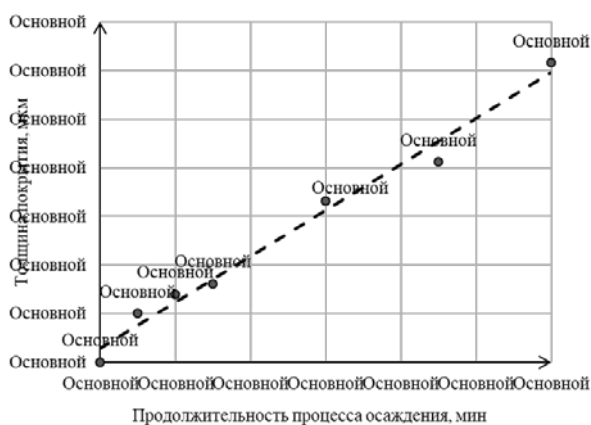


Рис. 1. Зависимость толщины покрытия от продолжительности процесса осаждения (температура – 85 °С, рН – 5,5).

Исследование влияния рН раствора на толщину осаждаемого золота показало, что оптимальным диапазоном является 4,5-6,0 единиц, в котором в течение 10 минут формируется покрытие, удовлетворяющее требованиям IPC-4552. При выходе за рамки этого диапазона толщина покрытия недостаточна (рис. 2).

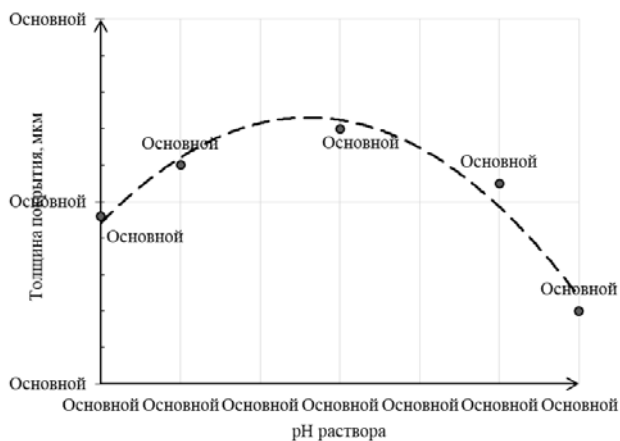


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия от рН раствора (температура – 85 °С, продолжительность процесса – 10 мин)

На рисунке 3 показано влияние температуры на толщину покрытия иммерсионным золотом. Из графика видно, что при повышении температуры в диапазоне 70-95 °С толщина покрытия увеличивается с 0,033 до 0,085 мкм. Таким образом, оптимальным температурным интервалом можно считать 80-90 °С.

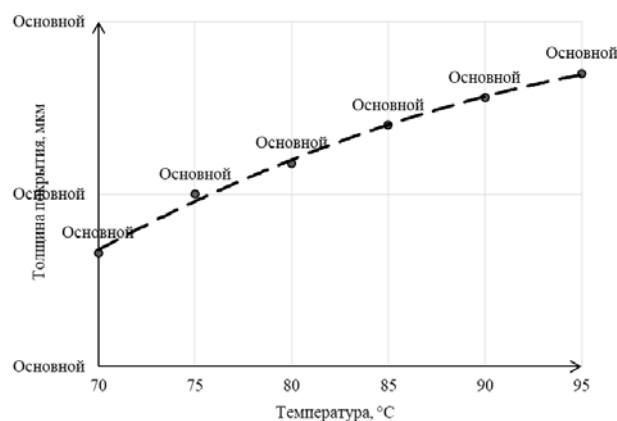


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия от температуры раствора золочения (рН – 5,5, продолжительность процесса – 10 мин)

Стоит отметить, что адгезия золотого покрытия к поверхности химически осажденного сплава Ni-P при всех указанных параметрах ванны золочения оказалась удовлетворяющей стандарту IPC-TM-650 ТМ 2.4.1.

Заключение

Таким образом, было установлено, что для раствора иммерсионного золочения содержащего дицианоаурат калия, лиганд хелатного типа, восстановитель и буферизирующую добавку оптимальными параметрами процесса являются рН – 4,5-6,0 (оптимально 5,5), продолжительность процесса – 10-15 (оптимально 12) мин, температура – 80-95 (оптимально 85) °С. Отклонение от данных условий приводит к выходу толщины покрытия за рекомендуемые рамки.

Список литературы

1. IPC-4552. Specification for Electroless Nickel / Immersion Gold (ENIG) Plating for Printed Circuit Boards. July, 2002.
2. Николаева Е. Иммерсионное золочение – вопросы и ответы // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. - №1. – 2007. – С.17-21.
3. Nowack B. and Sigg L. Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite // J. Journal of Colloid and Interface Science. - №177(1). - 1996. – pp.106-121.
4. Accogli A., Gibertini E., Panzeri G., Lucotti A., and Magagnin L. Understanding the Failure Mode of Electroless Nickel Immersion Gold Process: In Situ-Raman Spectroscopy and Electrochemical Characterization // Journal of The Electrochemical Society. - №167(8). - 2020.
5. Electroless gold plating liquid: pat. US20160040296A1; заявл. 22.12.2014; опубл. 16.08.16.
6. Lee D.J., Lee H.S. Major factors to the solder joint strength of ENIG layer in FC BGA package // Microelectronics Reliability. - №46. - 2006. - pp. 1119–1127.
7. Медведев А., Семенов П., Набатов Ю., Шкундина С. Иммерсионное золочение под пайку // Технологии в электронной промышленности. - № 2. – 2010. – С. 6-8.

УДК 66.087.97

Мавлетов М.Н., Дресвянников А.Ф.

Регенерирование электролита никелирования из промывных вод гальванического производства с помощью электродиализа

Мавлетов Марат Нафисович, старший преподаватель кафедры «Технология электрохимических производств», e-mail: udarock@mail.ru;

Дресвянников Александр Федорович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств», профессор кафедры «Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия; *Регенерирование электролитов, ресурсосбережение являются актуальными направлениями гальванических производств. В настоящей работе определены технологические параметры электродиализа для регенерации электролита никелирования.*

Ключевые слова: электродиализ, технологический режим, электролит никелирования, ресурсосбережение.

Regeneration of nickel electrolyte from waste water of electroplating production using electro dialysis

Mavletov M.N., Dresvyannikov A.F.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Regeneration of electrolytes, resource saving are topical areas of electroplating production. In the present work, the technological modes of electro dialysis for the regeneration of the nickel plating electrolyte are investigated and determined.

Keywords: electro dialysis, technological regime, nickel plating electrolyte, resource saving.

Введение

При процессе нанесения покрытия на гальванических производствах имеются потери электролита вследствие уноса поверхностью обрабатываемых изделий. Унесенный электролит попадает в ванну промывки, где происходит его разбавление промывной водой, которая далее подается в очистные сооружения. Таким образом, происходит безвозвратный унос ценных компонентов, изначально содержащихся в электролите. В результате потерь электролит обедняется и требует периодического добавления компонентов. Актуальным вопросом гальванических производств на сегодняшний день является ресурсосбережение, создание безотходных производств, при котором осуществляется возврат электролита, унесенного поверхностью изделий обратно в процессную ванну. Для этих целей возможно использование электродиализных установок, которые в настоящее время редко применяются в гальванических производствах в связи с малой изученностью процесса в плане его использования для регенерации электролитов из промышленных стоков. Следует отметить, что при этом параллельно решается и проблема очистки сточной воды от токсичных веществ и её возврат на промывочные операции. Для оценки возможности применения электродиализной установки в качестве оборудования процесса регенерации электролита никелирования, экспериментально определены наиболее эффективные технологические режимы.

Экспериментальная часть

Описание схемы. Для проведения экспериментов использовали лабораторную установку, схема которой представлена на рисунке 1.

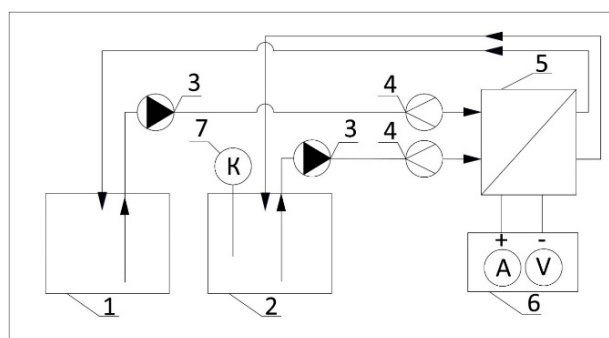


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В качестве ёмкости концентрата (1) использовался мерный стакан объёмом 1 литр, куда первоначально заливалось 500 мл сточной воды. В качестве ёмкости для дилуата (2) использовали мерный стакан объёмом 5 литров, куда изначально заливалось 4500 мл образца сточной воды. В ёмкости дилуата установлен кондуктометр (7). Из ёмкостей концентрата и дилуата образец сточной воды перекачивался двумя самовсасывающими насосами-дозаторами (3) в электродиализную установку (5), к которому подключен выпрямитель (6). Между насосом и электродиализной установкой также были установлены расходомеры (4) для контроля скорости подачи дилуата и концентрата. Электродиализная установка изготовлена из полипропилена, размеры мембран после набухания составили 200x250 мм, количество ячеек – 7, в качестве катода использовали пластину из нержавеющей стали X18H10T, в качестве анода - оксидно-рутенийевый титановый анод (ОРТА), ширина канала распределения составляла 1 см, длина пути лабиринта - 204 см.

Для определения концентрации веществ в промывочной воде после ванны никелирования производили расчет с помощью программного

продукта «Расчет и оптимизация водопотребления гальванических производств». Был выбран электролит никелирования следующего состава: хлористый никель шестиводный – 200-240 г/л, соляная кислота – 70-100 г/л.

В качестве исходных данных взяты реальные данные работы гальванической подвесочной линии никелирования, а именно: производительность – 7 м²/ч, вид обработки – на подвесках, тип промывочной ванны – двухкаскадная противоточная.

Согласно расчетным данным концентрация компонентов электролита в сточной воде составляет: хлористый никель шестиводный – 3117,5 мг/л, соляная кислота – 1298,9 мг/л.

Для приготовления образца сточной воды брали чистый 1-литровый лабораторный стакан, в который помещали 500 мл воды 2 категории согласно ГОСТ Р 58431-2019, далее медленно наливали 3,2 мл 35%-ной соляной кислоты. После этого в стакан добавляли 3,1 г шестиводного хлорида никеля (II), взвешенного с использованием аналитических весов с точностью 0,0001 г и пластиковых дисков для взвешивания. Далее, согласно ГОСТ Р 58431-2019, водой 2 категории доводили уровень раствора до метки и тщательно перемешивали.

В ходе проведения экспериментов процесс продолжался до достижения электропроводности дилуата 550 мкСм/см в связи с тем, что из-за низкой электропроводности дилуата имеет место значительное падение плотности тока.

Результаты

В ходе экспериментов были определены зависимости времени процесса от напряжения на электродах (рисунок 2), времени процесса от скорости потока дилуата в камере обессоливания (рисунок 3), а также зависимость изменения плотности тока от времени (рисунок 4).

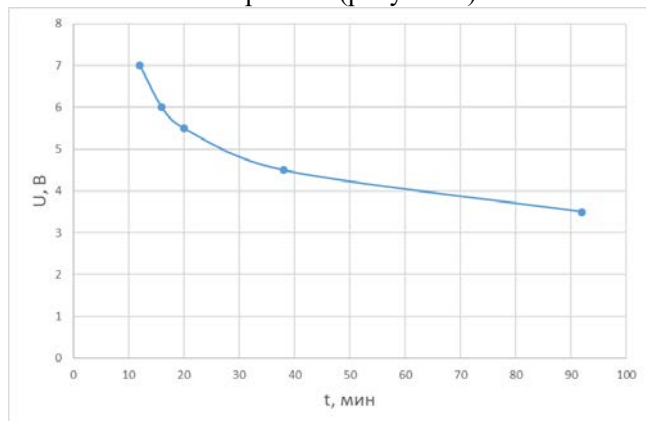


Рис. 2 - Зависимость времени процесса от напряжения на электродах

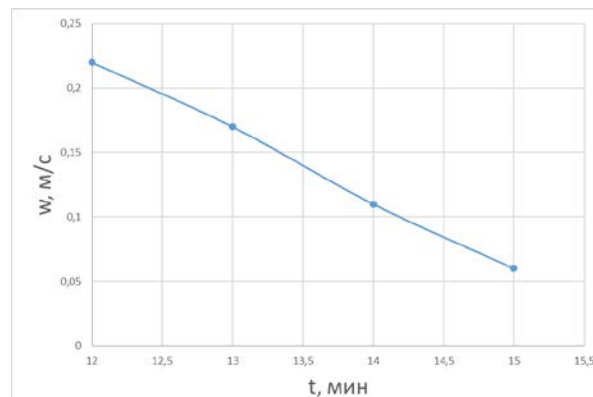


Рис. 3 - Зависимость времени процесса от скорости потока дилуата в камере обессоливания

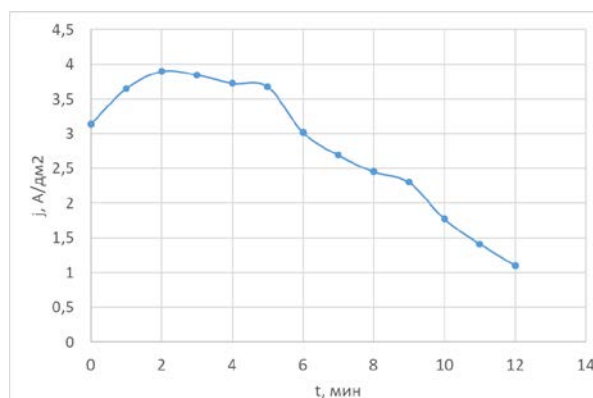


Рис. 3 - Зависимость изменения плотности тока от времени

Заключение

Как видно из рисунка 2, при повышении напряжения время процесса уменьшается, однако при этом необходимо учесть, что плотность тока возрастает. Как видно из рисунка 3 повышение скорости дилуата в камере обессоливания приводит к сокращению времени процесса. На рисунке 4 видно, что плотность тока в начале эксперимента растет, что связано с выходом электролиза на эффективный режим. Далее плотность тока снижается, что объясняется уменьшением электропроводности дилуата в результате удаления целевых ионов из раствора.

Выводы

В результате проведенных экспериментов установлены эффективные технологические режимы регенерирования электролита никелирования в электролизной установке, которые характеризуются следующими параметрами: напряжение - 7В, плотность тока – до 3,9 А/дм², скорость потока дилуата в камере обессоливания - 0,22 м/с, скорость потока концентрата в камере концентрирования 0,04 м/с.

УДК 621.793.3

Солопчук М.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Шмелькова П.О.

Тартратный раствор химического меднения

Солопчук Мария Сергеевна, аспирант 3-ого года обучения; mariya.solopchuk.96@mail.ru.

Григорян Неля Сетраковна, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович, кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

Шмелькова Полина Олеговна, магистр 1-ого года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Публикация посвящена разработке тартратного раствора химического меднения. Определены оптимальные параметры формирования качественных химических медных покрытий. Подобрано соединение, увеличивающее стабильность раствора более чем в 14 раз. Выявлено, что добавление в раствор полиэтиленгликоля-1000 в концентрациях 50-100 мг/л в качестве смачивателя способствует формированию более сплошных покрытий в отверстиях при температуре 30°C.

Ключевые слова: печатные платы, металлизация отверстий печатных плат, химическое меднение диэлектрика, раствор химического меднения, тартратный раствор химического меднения

Tartrate electroless copper plating solution

Solopchuk M.S.¹, Grigoryan N.S.¹, Asnis N.A.¹, Vagramyan T.A.¹, Shmelkova P.O.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The present work is devoted to electroless copper plating solution based on Rochelle salt development. The optimal parameters for the deposition of high-quality chemical copper coatings are determined. A compound has been selected that increases the stability of the solution by more than 14 times. It was found that the addition of polyethylene glycol-1000 at concentrations of 50-100 mg/l as a wetting agent to the solution promotes the formation of more continuous coatings in holes at a temperature of 30°C.

Key words: printed circuit boards, printed circuit boards plating, electroless copper plating of the dielectric, electroless copper plating solution, sodium potassium tartrate.

Введение

Химическое меднение является первой стадией этапа металлизации отверстий многослойных печатных плат (ПП) в технологии непрямой металлизации и во многом определяет качество всего металлического слоя в отверстиях и, в конечном счете, технический уровень и надежность готовых электронных изделий. Процесс химического меднения применяется с целью создания тонкого токопроводящего слоя (толщиной 0,3–1,0 мкм) на поверхности диэлектрика перед последующим гальваническим меднением [1].

Значимым фактором, влияющим на скорость осаждения меди, стабильность раствора и физические свойства покрытия (плотность, цвет, блеск и т.п.), является природа и концентрация в растворе лиганда, вводимого в раствор для образования комплексов с ионами меди. Наиболее часто в растворах химического меднения для этой цели используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) или её соли. Серьёзным недостатком использования ЭДТА является усложнение в её присутствии очистки сточных вод от содержащихся в них ионов тяжёлых металлов, которые образуют с ЭДТА прочные водорастворимые комплексы. С учетом этого в ряде стран использование этого соединения ограничено

законодательно (Канада, Япония и многие страны Европы) [2].

Отечественные стандартные растворы химического меднения [3] ПП не удовлетворяют современным требованиям по технологическим характеристикам (ресурс, стабильность, скорость осаждения, толщина покрытий) и свойствам получаемых покрытий (сплошность, компактность и прочность сцепления с основой).

Целью настоящей работы является разработка раствора химического меднения отверстий печатных плат на основе экологически менее опасных комплексобразующих соединений, удовлетворяющих современным требованиям.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовали тест-купоны нефольгированного диэлектрика FR-4 размером 2,5 см × 4 см и толщиной 2 мм с отверстиями диаметром 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 мм.

Предварительная подготовка поверхности ПП заключалась в реализации последовательных стадий: очистка-кондиционирование, микротравление, преактивация, активация, ускорение [4 – 8].

Рабочие растворы были приготовлены из реактивов квалификации не ниже "ч" и дистиллированной воды.

Стабильность растворов химического меднения оценивали в соответствии со следующей методикой: в рабочем растворе объёмом 250 мл обрабатывали 0,4 дм² предварительно подготовленного диэлектрика FR-4 при рабочей температуре раствора в течение 15 мин. Затем прекращали процесс, отключали воздушное перемешивание и фиксировали время (в сутках) до начала разложения раствора.

Для оценки качества химического медного покрытия в отверстиях диэлектрика использовали метод контроля сплошности слоя с применением подсветки, т.н. метод «Звёздное небо» или «Backlight test» [9]. В основе метода — оценка светопропускаемости стенки покрытого химической медью отверстия. Для этого из меднённых тест-купонов вырезали полоски шириной 2-3 мм, одна из торцевых сторон которых лежала в плоскости, проходящей через центры отверстий. Далее образцы осматривали с помощью металлографического микроскопа (x80), при этом образцы с обратной стороны освещались лампой мощностью 10 – 20 Вт, за счет чего непрокрытые места стенки отверстия выглядели как светящиеся точки на темном фоне. Качество химического медного покрытия оценивалось по следующей шкале: D10 – отличное (отверстие совершенно черного цвета); D9, D8 – очень хорошее (наблюдаются отдельные мелкие светящиеся точки); D7 – удовлетворительное (небольшое количество точек, в т.ч. и более крупных); D6–D4 – плохое (покрытие частично отсутствует, волокна диэлектрика полностью открыты, пористая металлизация на диэлектрике); D3–D1 – очень плохое (фрагментарное покрытие или полное его отсутствие).

В качестве объекта сравнения был выбран раствор химического меднения на основе сегнетовой соли Printoganth PV(V) немецкой компании Atotech, широко использовавшийся российскими производителями до введения санкций.

Экспериментальная часть

Анализ литературы показал, что современные высокотехнологичные растворы химического меднения характеризуются скоростью осаждения 0,6-3,5 мкм/ч, высокой стабильностью (не менее 14 суток непрерывной работы) и высоким баллом в соответствии с методикой «звёздное небо», характеризующей сплошность покрытий в отверстиях (D9-D10) [10].

В качестве базового состава для исследований с учётом литературных сведений, был выбран раствор, содержащий, г/л: CuSO₄·5H₂O 8,5; NiSO₄·7H₂O 2,1; KNaC₄H₄O₆·4H₂O 35; NaOH 14; винная кислота 0,9; H₂SO₄ (100%) 0,9; формалин 37% 12,6 мл/л [10]. Режимные параметры процесса: t = 30°C, τ = 15 мин, воздушное перемешивание.

Эксперименты показали, что в данном растворе формировались покрытия тёмно-коричневого цвета, что, по-видимому, связано с высокой скоростью осаждения покрытий (5,2 мкм/ч). Кроме того, раствор оказался нестабильным – он самопроизвольно разложился в течение часа после завершения эксперимента.

В качестве стабилизатора была исследована рекомендуемая в литературе композиция (далее С₁) [11], содержащая в г/л: диэтилдитиокарбамат натрия (далее ДЭДТКNa) 1,7; этилендиамин 33,3; калий железистосинеродистый 11,7.

Установлено, что стабильность раствора возросла и стала сопоставимой со стабильностью импортного аналога – растворы не разлагались в течение 14 суток.

На рис. 1 приведена скорость осаждения покрытий при различных концентрациях стабилизирующей композиции в растворе.

Как и следовало ожидать, скорость формирования медного покрытия снижается с возрастанием концентрации стабилизатора С₁ в растворе.

Эксперименты показали, что в выбранных условиях основной вклад в обеспечение стабильности раствора вносит диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКNa). Установлено, что при использовании только ДЭДТКNa показатели стабильности не ухудшаются. Была исследована зависимость скорости осаждения покрытий от концентрации ДЭДТКNa в растворе (рис.1).

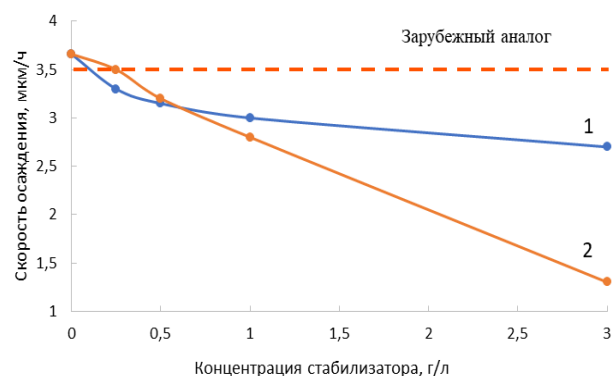


Рис.1 Зависимость скорости осаждения от концентрации стабилизатора
1 – ДЭДТКNa; 2 – С₁

Как видно, при концентрации ДЭДТКNa в растворе 0,25 мг/л скорость осаждения покрытий сопоставима со скоростью осаждения в растворе зарубежного аналога (3,3-3,5 мкм/ч). Следует отметить, что покрытия, формирующиеся в присутствии ДЭДТКNa в растворе были светлыми, имели медно-розовый оттенок. В качестве рабочего диапазона были выбраны концентрации ДЭДТКNa 0,25-0,5 мг/л.

Исследования по оценке сплошности покрытий показали, что при содержании в растворе 0,25 мг/л ДЭДТКNa в отверстиях формируются несплошные покрытия, соответствующие баллу D6 по шкале выбранной методики. Дальнейшее увеличение концентрации стабилизатора в растворе привело к ещё большему ухудшению сплошности покрытий.

Известно, что увеличению сплошности покрытий в отверстиях способствует повышение температуры или введение в состав раствора поверхностно-активных веществ, которые способствуют удалению водорода, выделяющегося в процессе реакции [12].

Повышение температуры исследуемого раствора до 35°C действительно приводит к увеличению

сплошности покрытий в отверстиях до балла D10. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, поскольку существенно возрастает скорость формирования покрытий (4,2 мкм/ч), что сопровождается ухудшением внешнего вида покрытий (потемнение), а также снижается стабильность раствора (разложение через 6 суток).

Наряду с этим была исследована возможность увеличения сплошности покрытий за счёт введения ПАВ, таких, как: лауретсульфат натрия ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$), берол 556 (катионактивное поверхностно-активное вещество алкилполиглицолевого эфира аммония метил хлорид), ПЭГ 1000 и ПЭГ 4000 в концентрациях 1-100 мг/л.

Было установлено, что сплошные покрытия, соответствующие баллам D9-D10, формируются в растворе с добавлением 50-100 мг/л ПЭГ-1000. Сплошность покрытий в присутствии других ПАВ соответствовала следующим значениям: берол - D6-D9; лауретсульфат натрия D3-D5; ПЭГ 4000 D5-D8.

Исследовано изменение содержимое компонентов раствора в процессе эксплуатации и разработан режим его корректировки, обеспечивающий стабильную работу до его замены.

Установлено, что в растворе можно обработать 1,27 $\text{дм}^2/\text{л}$ металлируемой поверхности до корректировки, что сопоставимо с ресурсом зарубежного аналога.

Заключение

Разработан раствор химического меднения отверстий печатных плат, содержащий, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 8,5; сегнетову соль 35; NaOH 14; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2,1; винную кислоту 0,9; H_2SO_4 0,9; формалин 37% масс. 12,6 мл/л; диэтилдитиокарбамат натрия 0,0005, позволяющий осаждать в отверстиях печатных плат сплошные медные покрытия толщиной 0,9-1,2 мкм за 15 минут при температуре 35°C.

Установлено, что добавление в раствор ПЭГ-1000 в концентрациях 50-100 мг/л, позволяет понизить

температуру рабочего раствора до 28-30°C без ухудшения качества покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта ВИГ-2022-015.

Список литературы

1. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. Многослойные печатные платы. 2-е изд., перераб. и доп. М.: «Сов.радио», 1977. 248 с.
2. Оценка экологических рисков использования хелатов ЭДТА в сельском хозяйстве [Электронный ресурс]. URL: <https://agrodoctor.livejournal.com/113459.html> (дата обращения: 15.03.2023).
3. ГОСТ 23770-79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. – М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов)
4. Очиститель PAC 715: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
5. Микротравитель PME 720: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
6. Преактиватор PPD 730: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 2 с.
7. Активатор POA 735: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
8. Ускоритель PAR 745-Plus: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 2с.
9. Electroless copper plating solution: pat. US 2014/0242264A1. United States of America; заявл. 01.10.2012; опубл. 28.08.2014. 17 п.
10. Electroless copper plating method. Printogant PV (V): технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2013. 27 с.
11. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков: справочник. – Мн.: Беларусь, 1987. – 176 с.
12. Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.

УДК 544.72

Тришина А.В., Дегтярев А.А., Ростова Д.П.

Предсказание олеофильно-гидрофильных свойств поверхности органических пигментов на основании континуальных моделей растворителяТришина Александра Викторовна – аспирант; koroleva_tambov@mail.ru.

Дегтярев Андрей Александрович – к.т.н., доцент кафедры.

Ростова Дария Павловна – магистрант;

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов, 392000, ул.

Советская, дом 106/5, помещение 2.

В статье рассмотрена возможность применения континуальных моделей сольватации для определения олеофильно-гидрофильных свойств поверхности органических пигментов на примере фталоцианина меди. Определено, что континуальные модели растворителя эффективно предсказывают олеофильно-гидрофильные свойства поверхности органического пигмента даже в молекулярных структурах в которых присутствует экранирование атомов.

Ключевые слова: фталоцианин меди, олеофильно-гидрофильные свойства поверхности, органические пигменты, молекулярное моделирование, континуальные модели сольватации.

Prediction of the oleophilic-hydrophilic properties of the surface of organic pigments based on continuum solvent models

Degtyarev A.A., Trishina A.V., Rostova D.P.

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation.

The article discusses the possibility of using continuum solvation models to determine the oleophilic-hydrophilic properties of the surface of organic pigments using copper phthalocyanine as an example. It has been determined that solvent continuum models effectively predict the oleophilic-hydrophilic properties of the surface of an organic pigment even in molecular structures in which atomic shielding is present.

Key words: copper phthalocyanine, oleophilic-hydrophilic surface properties, organic pigments, molecular modeling, continual solvation models.

Введение

Олеофильно-гидрофильные свойства поверхности органических пигментов играют важную роль в процессах приготовления лакокрасочных материалов и в значительной мере определяют их свойства при хранении и применении. Модифицирование поверхности пигмента для придания им необходимых свойств обычно проводят различными поверхностно-активными веществами (смачивателями, диспергаторами, флокулянтами и т. д.), которые должны сорбироваться на поверхности пигмента и достаточно прочно там удерживаться. Прогнозирование олеофильно-гидрофильных свойств поверхности и влияния ПАВ на эти свойства является важным аспектом при разработке технологии получения новых лакокрасочных материалов либо модификации существующих технологий.

В данной работе рассматривается возможность прогнозирования олеофильно-гидрофильных свойств поверхности органического пигмента (на примере фталоцианина меди) с использованием континуальных моделей растворителя.

Фталоцианин меди является голубым пигментом, не растворимым ни в воде, ни в органических растворителях, обладает повышенной термоустойчивостью, кислотостойкостью и щелочестойкостью, применяется для изготовления промышленных, полиграфических и декоративных красок, смазочных материалов, фотопроводящих мишеней и т. д. Он имеет несколько кристаллических модификаций,

наибольшее распространение из которых получила β -форма, имеющая моноклинную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 19.407 \text{ \AA}$, $b = 4.79 \text{ \AA}$, $c = 14.628 \text{ \AA}$, $\beta = 120.9^\circ$ [1].

Методологическая часть

В кристалле пигмента существуют несколько типов поверхности, обладающие разными свойствами, поверхность параллельная плоскости молекулы, (130), является достаточно полярной и обладает большей гидрофильностью чем боковая поверхность, представленная ароматическими кольцами (рис. 1).

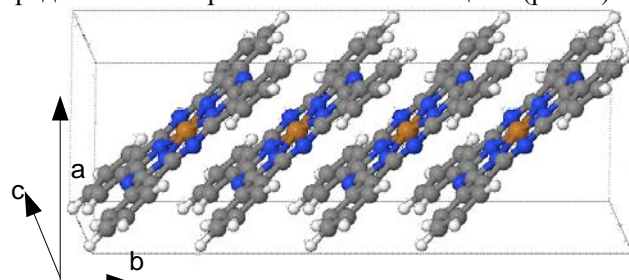


Рис. 1. Схема четырехмолекулярного кластера фталоцианина меди.

Для моделирования свойств поверхности использовался кластерный подход, когда участок поверхности представляется некоторым количеством молекул с геометрией, соответствующей геометрии кристаллической структуры. В данном случае был использован четырехмолекулярный кластер, представленный на рис. 1, а также реплики от него:

бимолекулярный кластер и одиночная молекула (для оценки влияния размера на свойства системы).

В качестве параметра, характеризующего олеофильно-гидрофильные свойства исследуемых молекулярных систем, примем индекс липофильности (LogP), представляющий собой десятичный логарифм коэффициента распределения вещества меж фазами 1-октанола и воды:

$$\text{LogP} = \log_{10} \left(\frac{c_{1\text{-octanol}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1)$$

Как и любое равновесное распределение, его можно выразить через изменение свободной энергии Гиббса при переносе молекулярной системы из одной фазы в другую:

$$\frac{c_{1\text{-octanol}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (2)$$

При этом число степеней свободы молекулярной системы не изменяется и энтропийным фактором можно пренебречь. Энтальпийный фактор в большей мере будет зависеть от электронной энергии, т. к. колебательные уровни тоже мало изменяются при переходе к другому растворителю, если нет специфической сольватации. Тогда изменение свободной энергии Гиббса при переходе из водной фазы в 1-октанол будет равно:

$$\Delta G = E_{1\text{-octanol}} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

Для определения электронной энергии были использованы инструменты молекулярного моделирования: теория функционала плотности (DFT) и континуальные модели растворителя (PCM).

В качестве моделей растворителя были приняты наиболее распространенные C-PCM [2], COSMO [3], SMD [4] и ALPB [5]. Первые три работают с методами DFT, последняя разрабатывалась для полуэмпирических методов на остоле DFT (приближение сильно связанных электронов, DFTB). На основании этого для первых трех методов был использован уровень теории DFT/ ω B97x-D4/cc-pVDZ, а для модели ALPB одна из последних реализаций DFTB – XT2.

Экспериментальное определение индекса липофильности сильно затруднено для веществ, практически не растворимых в воде или 1-октанол, поэтому для фталоцианина меди имеются лишь расчетные данные $\text{LogP} = 6.6$ [6], полученные на основании моделей структура-свойство без проведения квантово химических расчетов. Эти модели относительно хорошо работают на одиночных молекулах, где нет экранирования части атомов другими и имеют погрешность в пределах нескольких единиц, но неспособны учитывать взаимное экранирование атомов, которое вносит существенный вклад при образовании кристаллической структуры (см. рис. 1, грани (100) и (130) представлены различными атомами и должны отличаться в своих олеофильно-гидрофильных свойствах).

За неимением других данных, для оценки точности метода использовалось референсное значение $\text{LogP} = 6.6$ для одиночной молекулы фталоцианина меди.

Все расчеты проводились в программном комплексе ORCA 5 [7].

Результаты и обсуждение

Рассчитанные индексы липофильности для одиночной молекулы фталоцианина меди при использовании разных континуальных моделей представлены на рис. 2.

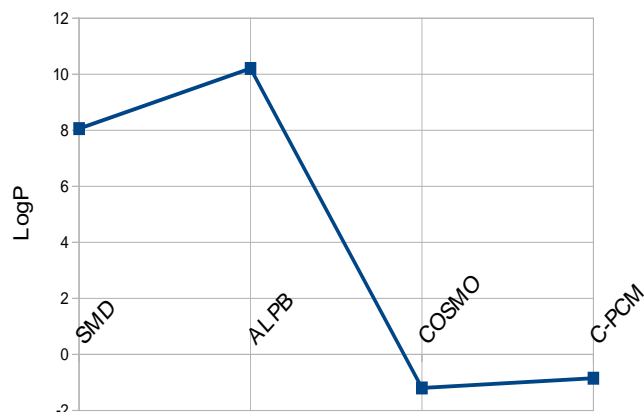


Рис. 2. Индексы липофильности для разных моделей сольватации одиночной молекулы фталоцианина меди.

Из графика видно, что наиболее близко к референсному значению получился индекс липофильности рассчитанный методом SMD/ ω B97x-D4/cc-pVDZ. Полуэмпирический метод дает завышает значение LogP , по-видимому, из-за недооценки сил диполь-дипольного взаимодействия. Методы COSMO и C-PCM дают качественно неправильные характеристики поверхности, причиной этого является то, что в пакете ORCA пятой версии в реализации данных методов нет расчета кавитационной и дисперсионной энергий, и энергию сольватации определяют только электростатические эффекты, которые всегда будут играть в пользу более полярного растворителя.

На основании вышесказанного, для дальнейшей оценки влияния размера кластера на индекс липофильности было принято решение использовать модель SMD/DFT/ ω B97x-D4/cc-pVDZ, результаты расчета в которой представлены на рис. 3.

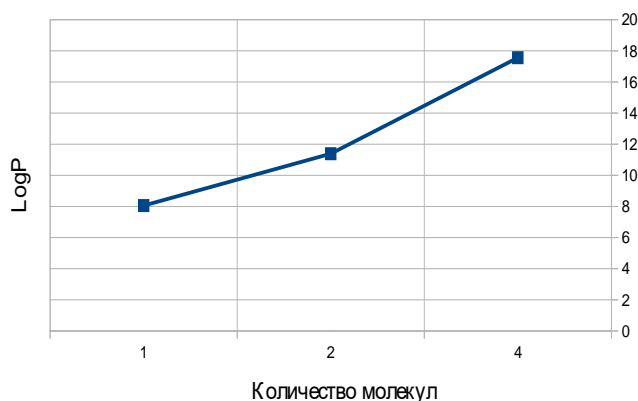


Рис. 3. Индекс липофильности для модели SMD в зависимости от числа молекул в кластере.

Из графика видно, что переход от одиночной молекулы к кластеру существенно влияет на значение индекса липофильности, который изменяется от 8.06 для одиночной молекулы до 17.56 для четырехмолекулярного кластера. Это говорит о том, что поверхность пигмента будет гораздо более олеофильна, чем это можно ожидать на основании только структурной формулы отдельной молекулы.

Также была получена регрессионная зависимость индекса липофильности от числа молекул в кластере:

$$\log P = a \cdot (1 - e^{-k \cdot n}) \quad (4)$$

где $k = 0.421$, $a = 21.31$.

Значение a соответствует максимально возможному индексу липофильности при $n = \infty$, т. е. когда вся поверхность представлена кристаллографическими плоскостями (100).

Заключение

Таким образом, использование континуальных моделей растворителя позволяет предсказывать индекс липофильности для структур в которых присутствует взаимное экранирование атомов, в том числе в молекулярных кристаллах, что в свою очередь может быть использовано для расчета олеофильно-гидрофильных свойств поверхности. Наиболее адекватные данные могут быть получены с использованием модели SMD.

Список литературы

1. Brown, C.J. Crystal Structure of β -Copper Phthalocyanine / C.J. Brown // J. Chem. Soc. A. – 1968. – P. 2488-2493. – DOI: 10.1039/J19680002488.

2. Cossi, M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // Journal of Computational Chemistry. 2003. – Vol. 24, No. 6. – P. 669-681. – DOI: 10.1002/jcc.10189.

3. Klamt, A. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient / A. Klamt, G. Schüürmann // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1993 – Vol. 2, No. 5. – P. 799-805. – DOI: 10.1039/p29930000799.

4. Marenich, A. V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113, No. 18. – P. 6378-6396. – DOI: 10.1021/jp810292n.

5. Robust and efficient implicit solvation model for fast semiempirical methods / S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2021. – Vol. 17, No. 7. – P. 4250-4261. – DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00471.

6. Anliker, R. The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: Their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol / R. Anliker, P. Moser // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 1987. Vol. 13, No. 1. – P. 43-52. – DOI: 10.1016/0147-6513(87)90041.

7. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // . – 2020. – Vol. 152, No. 22. – P. 224108. – DOI: 10.1063/5.0004608.

УДК 544.654.2

Филиппов В.Л., Руднев А.В.

Особенности контактного и электрохимического осаждения меди из растворов на основе эталайна

Филиппов Вадим Леонидович – аспирант, 2 год обучения, м.н.с.; vadim.filippov.97@gmail.com.

Руднев Александр Викторович – к.х.н., в.н.с.;

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Лаборатория строения поверхностных слоев, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31 корп. 4.

Эффективным решением проблемы контактного осаждения меди на электроотрицательных подложках является связывание ионов меди в растворе электролита в прочный комплекс. Известно, что в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида ионы меди образуют хлоридные комплексы. В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железных и стальных подложках в растворах меди в глубоком эвтектическом растворителе – эталайне. Проведено сравнение контактных и потенциостатически осажденных слоев меди. Осадки охарактеризованы методами атомно-силовой и электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, эталайн, контактное осаждение, меднение, электроосаждение

Specific features of galvanic replacement reaction and electrodeposition of copper in ethaline-based solutions

Filippov V.L., Rudnev A.V.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

An effective solution to the problem of contact deposition of copper on electronegative substrates is the binding of copper ions in an electrolyte solution into a stable complex. It is known that copper ions form chloride complexes in deep eutectic solvents based on choline chloride. In this work, for the first time, the contact deposition of copper on iron and steel substrates is investigated in solutions of copper in a deep eutectic solvent, ethaline. Copper deposits obtained via the galvanic replacement reaction or potentiostatically are compared. Deposits are characterized by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy.

Keywords: deep eutectic solvents, ethaline, galvanic replacement, copper plating, electrodeposition

Введение

Процесс электрохимического меднения широко используется в различных отраслях промышленности. Однако в водных сульфатных электролитах меднения на более электроотрицательных, чем медь, подложках (например, на железе и сталях) наблюдается вредное явление контактного осаждения рыхлых слоев меди, препятствующих хорошему сцеплению покрытия с подложкой. Для подавления этого явления используют цианидные или пирофосфатные электролиты, которые связывают медь в прочные комплексные соединения. Катодный разряд этих комплексов имеет место при более отрицательных потенциалах по сравнению с простыми гидратированными ионами, поскольку равновесный потенциал осаждения смещается в отрицательном направлении, а перенапряжение и поляризуемость повышаются [1]. Однако цианидные электролиты дороги и крайне токсичны, а пирофосфатные сложны в приготовлении и эксплуатации и для подавления контактного осаждения требуют введения специальных добавок. Последовательное меднение подложек в цианидных, а затем в сульфатных растворах удешевляет, но и усложняет процесс.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это новый класс ионных органических растворителей. Благодаря большому спектру полезных свойств, таких как широкое электрохимическое окно, высокая растворимость солей металлов, относительно

высокая электропроводность и низкая токсичность, они являются перспективными средами для электроосаждения металлов и сплавов [2]. Поскольку металлы образуют с компонентами ГЭР комплексные соединения [3], потенциалы их осаждения будут отличаться от потенциалов, наблюдаемых в водных некомплексных электролитах. Например, в работе [4] авторы контактно получают тонкие структурированные пленки никеля ($E^0 = -0,257$ В, с.в.э.) на медных подложках ($E^0 = 0,34$ В, с.в.э.) в эталайне (ГЭР, состоящем из смеси холинхлорида и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1:2), что невозможно в водных средах без восстанавливающих агентов. Однако исследования по контактному восстановлению металлов в ГЭР в литературе представлены крайне мало.

В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железе и стали из эталайна. Поскольку в эталайне растворение хлорида $Cu(I)$ происходит с образованием прочных хлоридных комплексов [5], контактное осаждение меди на железе и стали может быть затруднено. Целью работы являлось исследование контактного восстановления меди в эталайне, характеристика образующихся при этом осадков и их сравнение с осадками, полученными электрохимическим восстановлением.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали безводные CuCl , FeCl_2 (Alfa Aesar), а также холинхлорид (Alfa Aesar, 98+%) и этиленгликоль (Sigma Aldrich, 99+%). Эталайн готовили смешением высушенного при повышенных температурах холинхлорида с этиленгликолем, а затем сушили при помощи молекулярных сит с размером пор 3 Å. Концентрация остаточной воды, определенная по методу Карла-Фишера не превышала 100 ppm. Растворы меди готовили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Все электрохимические измерения, а также осаждение осадков проводили в специальной герметичной трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Перед экспериментом раствор не менее 20 минут продували аргоном, во время эксперимента аргон продували над поверхностью раствора. Подложки полировали суспензиями оксида алюминия двух размеров (1 и 0,05 мкм), промывали в ультразвуковой ванне водой с сопротивлением $\geq 18 \text{ МОм см}^{-1}$ (Milli-Q) и сушили в потоке аргона. Золотые электроды дополнительно выдерживали две минуты в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 (3:1), промывали водой Milli-Q и отжигали в пламени бутановой горелки. Осадки меди также получали потенциостатически в течение 10 минут, промывали этиленгликолем и этанолом (absolute EMSURE® ACS, Sigma Aldrich), сушили в потоке аргона и убирали в перчаточный бокс до дальнейших исследований. Контактные осадки меди получали погружением железных (99,99%) или стальных (сталь 20, сталь У8) образцов в раствор эталайна, содержащий 0,3 М CuCl , на 85, 360 или 1440 мин при комнатной температуре. Затем образцы промывали водой Milli-Q, сушили в потоке аргона и помещали в перчаточный бокс на хранение. Осадки меди характеризовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на золотом электроде в растворах эталайна, содержащих 0,3 М CuCl (красная кривая) и 0,3 М FeCl_2 (синяя кривая). На вольтамперограмме, измеренной в первом растворе, наблюдаются два четких пика, соответствующих прямой и обратной реакции (1). На второй вольтамперограмме также наблюдается два пика, соответствующих прямой и обратной реакции (2), однако осаждение железа перекрывается с катодным разложением эталайна. Приняв, что равновесные потенциалы соответствующих реакций близки к потенциалам начала растворения осадков (обозначены как $E_{\text{нр}}$ на рис. 1), можно рассчитать электродвижущую силу (ЭДС) реакции контактного осаждения меди на железе как разность между равновесными потенциалами $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0$ (-0,42 В) и

$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0$ (-0,72 В), которая будет равняться $\sim 0,30$ В. Следовательно процесс контактного осаждения меди на железе в эталайне термодинамически возможен. При этом ЭДС значительно снизилась по сравнению с водными растворами, где она составляет 0,786 В (рассчитано из справочных данных).

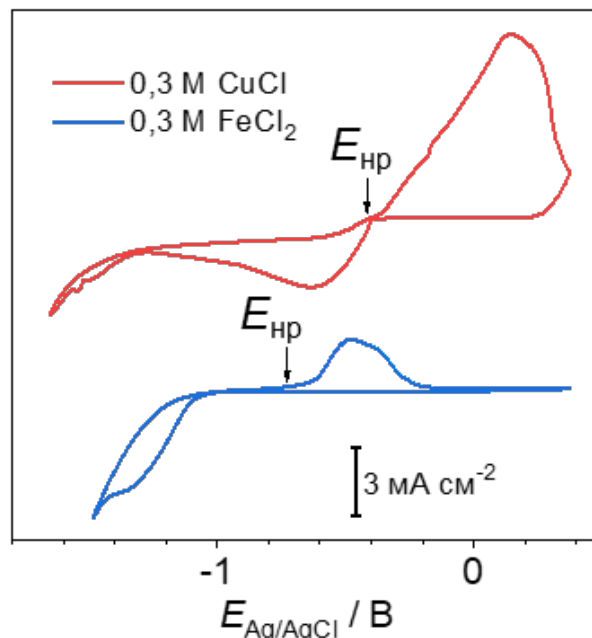
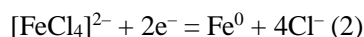
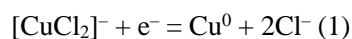


Рис. 1. ЦВА на Au электроде в эталайне, содержащем 0,3 М CuCl (красная кривая) и 0,3 М FeCl_2 (синяя кривая). Скорость развертки потенциала 10 мВ с^{-1}



Чтобы подтвердить протекание процесса контактного осаждения меди, в эталайн, содержащий 0,3 М CuCl , были на время погружены образцы из чистого железа, стали У8 и стали 20. Визуальный осмотр, а также АСМ, СЭМ и элементный анализ не выявили наличия медных осадков на железе и стали У8. Вероятно, процесс контактного осаждения меди на данных подложках затруднен. Однако значительное количество хорошо сцепленного с поверхностью осадка меди сформировалось на образцах стали 20 за 24 часа (рис. 2). Данные ЭДРС также указывают на наличие медного осадка. По-видимому, примеси, содержащиеся в данной марке стали (С, Si, Mn, S, P, Ni, Cr, Cu, As), создают большое количество микрогальванопар, ускоряющих процесс растворения стали и, следовательно, контактного осаждения меди.

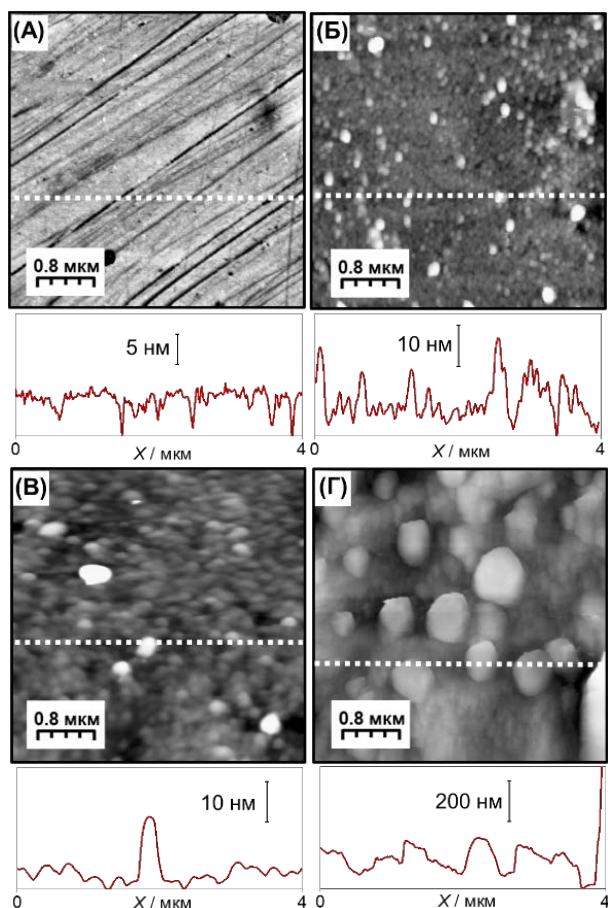


Рис. 2. АСМ-изображения и профили Сталь 20 до (А) и после выдержки в растворе этилайна, содержащем 0,3 М CuCl , в течение (Б) 85 мин, (В) 6 ч и (Г) 24 ч при 18 °С

Таким образом, установлено, что на электроотрицательных подложках в медьсодержащих растворах этилайна может протекать процесс контактного осаждения меди, однако скорость этого

процесса невелика и сильно зависит от материала подложки (железо, сталь У8, сталь 20). Потенциостатически осажденные медные покрытия плотно сцеплены с поверхностью, в отличие от получаемых в водных некомплексных электролитах (в которых за счет контактного осаждения адгезия значительно ухудшается), что позволяет напрямую покрывать электроотрицательные подложки медью в растворах на основе этилайна.

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения и Ю.О. Кудряшова за данные кулонометрического титрования по методу Карла Фишера.

Список литературы

1. Гамбург Ю.Д., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. Т. 438.
2. F. Endres, A. Abbott, D. MacFarlane, Electrodeposition from Ionic Liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017.
3. J.M. Hartley, C.-M. Ip, G.C.H. Forrest, K. Singh, S.J. Gurman, K.S. Ryder, A.P. Abbott, G. Frisch, EXAFS Study into the Speciation of Metal Salts Dissolved in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents, Inorg. Chem., 53 (2014) 6280-6288.
4. Yang C., Zhang Q. B., Abbott A. P. Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent // Electrochemistry Communications. 2016. V. 70. P. 60-64.
5. Zaytsev O., Ehrenburg M., Molodkina E., Broekmann P., Rudnev A. Over- and underpotential deposition of copper from a deep eutectic solvent: Pt(111) single crystal versus polycrystalline Pt substrates // J. Electroanal. Chem. 2022. V. 926. P. 116940.

УДК 669.248.7

Хазанов Н.А., Трофимов А.В., Аснис Н.А., Писарев Д.А., Григорян Н.С.

Интенсификация процесса металлизации пенополиуретановой матрицы

Хазанов Николай Андреевич – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, khazanovk@mail.ru

Трофимов Артём Владимирович – студент 4-ого курса бакалавр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович – к.т.н., ведущий научный сотрудник УНЦ химической и электрохимической обработки материалов (на правах отдела);

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Писарев Дмитрий Андреевич – студент 2-ого курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Публикация посвящена разработке технологического процесса никелирования высокопористых ячеистых материалов, подобран оптимальный состав электролита и параметры электроосаждения, позволяющие получать покрытия, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым носителям для катализаторов.

Ключевые слова: металлические катализаторы, металлизация высокопористых ячеистых материалов, никелирование, никелевые покрытия, металлические высокопористые ячеистые материалы, металлизация пенополиуретана.

Intensification of the metallization process of the polyurethane foam matrix

Khazanov N.A., Trofimov A.V., Asnis N.A., Pisarev D.A., Grigoryan N.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The publication is devoted to the development of the technological process of nickel plating of highly porous cellular materials, the optimal composition of the electrolyte and the parameters of electrodeposition are selected, allowing obtaining coatings that meet the requirements of carriers for catalysts.

Key words: metal catalysts, metallization of highly porous cellular materials, nickel plating, nickel coatings, metal highly porous cellular materials, metallization of polyurethane foam.

Введение

В настоящее время в химической промышленности широко используются каталитические процессы. Действие катализаторов основано на снижении энергии активации за счет изменения механизма химической реакции на механизм с повышенной энергией активации. Катализаторы, зачастую, необходимые для органического синтеза, представляющего собой сложные химические реакции, а также для неорганических каталитических реакций, яркий пример которых – дожигание выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, не всегда удовлетворяют технические задачи в промышленности [1].

Несмотря на то, что в современной каталитической химии разработано и используется достаточно много катализаторов различной каталитической активности в той или иной среде, до сих пор остро стоит проблема модификации структур их основы.

Наиболее распространены два типа структур носителей катализаторов - гранулированные и блочные. К катализаторам, эксплуатируемым в газовой среде, предъявляются такие требования как: развитая поверхность, низкое сопротивление

газовому потоку, высокая прочность и стойкость к истиранию [2].

Для успешного протекания процесса дожигания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания используют блочные ячеистые катализаторы. Справедливо утверждать, что они должны оказывать низкое сопротивление газовому потоку, иметь достаточную механическую прочность и обладать хорошими массообменными характеристиками. У используемых блочных катализаторов керамическая основа, что обуславливает их высокая хрупкость, низкую теплопроводность и низкую термостабильность [1].

Особый класс ячеистых сотовых структур представляют высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ). ВПЯМ отличается от других типов матриц наличием специфической структуры. Основным способом их получения является нанесение слоя вещества (металла, оксида, карбида и др.) на поверхность полимерной матрицы с последующей термообработкой в специальной среде с целью удаления полимерного каркаса [3].

Общим для всех ВПЯМ является использование в качестве матрицы открытоячеистого материала, например, пенополиуретана (ППУ).

Выбор ППУ в качестве матрицы обусловлен тем, что доля полиуретана в общем объеме матрицы

составляет от 1 до 3 %, остальное пространство занимают пустоты. Преимуществом ППУ перед другими высокопористыми материалами состоит также в высокой однородности структуры [1].

Из литературы известно, что у керамических высокопористых ячеистых материалов удельная площадь поверхности выше, нежели чем у металлических. Вместе с тем, металлические структуры менее чувствительны к термоударам за счет высокой теплопроводности материала основы.

Примером реакции, в которой металлический ВПЯМ может служить эффективным носителем катализаторов является реакция каталитического дожига отходящих газов, образованных в ходе работы двигателей внутреннего сгорания, работающих на метан-бутановой смеси [4], дизельном топливе [5], а также дожиг при очистке газов от органических примесей на производстве [6].

Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе является никелевый высокопористый ячеистый материал размером 20x25x40 мм с пористостью 95%, служащий подложкой для последующего осаждения каталитически активного слоя или используемый непосредственно как катализатор.

В ходе работы исследовали три электролита никелирования. Электролит 1 - низкотемпературный сульфатный электролит, электролит 2 - низкотемпературный сульфатно-цитратный и электролит 3 типа Уотса.

Был осуществлён электролиз из исследуемых электролитов при постоянном напряжении, значение которого было определено опытным путём для каждого типа электролита.

Стоит отметить, что для электролитов 1 и 2 данное значение составляет 2,2-2,4 В, для электролита 3 1,3-1,5 В. При более низком напряжении ток осаждения составляет не выше 0,18 А, что является неэффективным. Высокие значения напряжения приводят к высаливанию и пассивации поверхности катода.

На металлографическом микроскопе были измерены толщины никелевых слоев на фотографиях поперечных шлифов покрытий, полученных из электролитов 1, 2 и 3 (Рис. 1, таблица 1). По соотношению толщин никелевого покрытия в глубине и на поверхности можно судить о распределении металла.

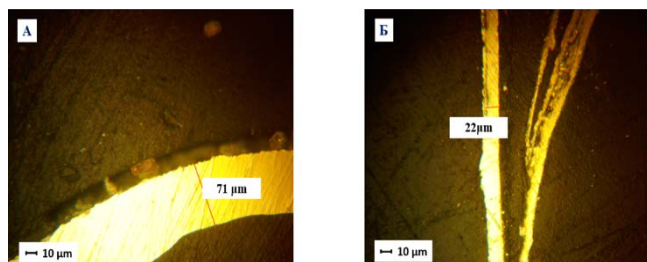


Рис. 1 Фотография шлифа никелевого покрытия, полученного из электролита 1, на поверхности образца (А) и в глубине образца (Б)

$$P = \frac{\delta_{\text{внутр.}}}{\delta_{\text{внеш.}}} \cdot 100\% = 31\%$$

Таблица 1. Значение распределение металла никелевых покрытий

Электролит	$\delta_{\text{внутр.}}$, мкм	$\delta_{\text{внеш.}}$, мкм	Распределение, %
1	22	71	31
2	28	45	62
3	15	52	18
Комбинированная	25	72	49

С целью интенсификации был рассмотрен процесс комбинированной обработки, представляющий собой последовательность стадий нанесения гальванической затыжки в электролите 2 до толщины покрытия 20-30 мкм, после образец доращивали в электролите 1 и выжигали.

Заключение

Исходя из полученных результатов предпочтительно использовать комбинированную обработку при гальваническом осаждении никеля на поверхность ВПЯМ с нанесенным химическим слоем никеля. Данный тип обработки позволяет интенсифицировать процесс осаждения никелевого покрытия на высокопористый ячеистый материал.

Список литературы

1. Catalytic Combustion for Gas Turbine Applications / Johansson E.N., Papadias D., Thevenin P.O., Ersson A.G., Gabrielsson R., Menon P.G., Bjornbom P.H., Jaras S.G. // Catalysis - A Specialist Periodical Report Royal Society of Chemistry. - 1999. - V. 14. - P. 183-235.
2. Catalytic fuel combustion - a way of reducing emission of nitrogen oxides / Smagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. // Catalysis Reviews Science and Engineering. - 1990. - V. 32. - N. 1-2. - P. 51-103.
3. Подбор модифицирующих добавок для повышения устойчивости Pd-катализаторов дожига метана к водяным парам / Машковцев М.А., Худорожков А.К., Бекк И.Э., Порсин А.В., Просвирин И.П., Рычков В.Н., Бухтияров В.И. // Катализ в промышленности. - 2011. - N. 4. - с. 63-71.
4. Каталитическое окисление водорода на системах V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd), сформированных при восстановлении в водороде. / В.В. Лесняк. // Катализ и нефтехимия №20, 2012. с. 113-115
5. Глубокая каталитическая конверсия водорода до воды применительно к очистке сбросных газов предприятий атомной отрасли от трития / Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю.А. // Перспективные материалы, Специальный выпуск (8), февраль 2010, с. 242–246.
6. Исследование нового сотового катализатора окисления водорода на основе высокопористых ячеистых материалов. / А. С. Сумченко, А. Н. Букин, С. А. Марунич, Ю. С. Пак, М. Б. Розенкевич, М. Д. Гаспарян. // Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода. – 2010, с.133-139

УДК:621.357; 541.13

Чуднова Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Василенко О.А., Алешина В.Х.

Аналитический контроль в гальваническом производстве и производстве печатных плат

Чуднова Татьяна Анатольевна – к.т.н., доцент; chudnova.t.a@muctr.ru;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., профессор кафедры;

Абрашов Алексей Александрович — к.т.н., доцент кафедры;

Василенко Оксана Анатольевна — к.т.н., доцент кафедры;

Алешина Венера Халитовна — ассистент кафедры

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлен обзор современных методов анализа технологических растворов и сточных вод в гальваническом производстве и производстве печатных плат, особенности определения содержания органических веществ в электролитах, возможности осуществления непрерывного автоматизированного контроля составов электролитов.

Ключевые слова: методы анализа, электрохимическое производство, приборы и оборудование, состав электролитов, органические добавки.

Analytical monitoring in galvanic manufacture and printed circuit board manufacture

Chudnova T.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A.; Vasilenko O.A. Alyoshina V. Kh.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

The article presents an overview of modern methods of monitoring of technological solutions and wastewater in galvanic manufacture and printed circuit board manufacture, features of determining the content of organic substances in electrolytes, the possibility of continuous automated control of electrolyte compositions.

Keywords methods of monitoring, electrochemical production, instruments and equipment, composition of electrolytes, organic additives.

Введение

Объектами химико-аналитического контроля в гальваническом производстве и производстве печатных плат являются технологические растворы и сточные воды этих производств [1].

Особенностями контроля состава электролитов является то, что он постоянно изменяется в ходе гальванического процесса, а природа анализируемых компонентов и концентрации сильно различаются. Кроме того, необходимо осуществление анализа в короткие сроки для обеспечения оперативного вмешательства в технологический процесс и корректировки состава электролитов. Перечисленные обстоятельства требуют применения разнообразных методов анализа, в том числе высокочувствительных.

Основная часть

Состав основных компонентов технологических растворов характеризуется обычно высокими концентрациями компонентов. В связи с этим широко применяются химические методы анализа, такие как титриметрия и гравиметрия, и простые электрохимические методы — ионометрия, рН-метрия, а также фотометрия [1].

Потенциометрические методы с использованием ионоселективных электродов находят применение для оперативного контроля в лабораторных условиях и при проведении непрерывных измерений в потоке в технологическом процессе, сбросе промывных вод и т.п. Методы ионометрии являются достаточно быстродействующими, обеспечивают экспрессное прямое определение ионных компонентов при содержании 10^{-1} — 10^{-9} моль/л, экономичны и просты по аппаратурному оформлению. К недостаткам

потенциометрического определения относится недостаточно высокая в некоторых случаях селективность электродов, при выборе метода определения необходимо учитывать состав анализируемого раствора, возможность проникновения компонентов раствора во внутренний электрод сравнения.

На отечественном рынке присутствует широкий спектр высокочувствительных и стабильных ионоселективных электродов с твердым внутренним контактом для анализа ионного состава технологических растворов, природных, промышленных и сточных вод, в том числе агрессивных, которые выпускаются в НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, в НПО «Измерительная техника», Москва, в НПО «Измеритель», Гомель (Белоруссия). Эти электроды работают в комплекте с различными иономерами отечественного и зарубежного производства (иономеры НПП «Эконикс-Эксперт», Москва и НПП «Анион», Новосибирск).

Помимо прямого потенциометрического определения ионов металлов и анионов — фторид-, хлорид-, нитрат-, сульфид-, цианид-ионов находит применение потенциометрическое титрование, например для определения хлорид-ионов в технологических растворах. Для реализации этих методов используют полуавтоматические потенциометрические титраторы отечественного производства АТП-2, автоматические титраторы швейцарского производства OMNIS и другие.

Другой широко применяемой группой электрохимических методов для контроля основных компонентов гальванических ванн (обычно металлов,

присутствующих на уровне достаточно высоких концентраций) являются вольтамперометрические методы: полярография и вольтамперометрия на твердых стационарных и вращающихся дисковых электродах.

Эти методы, основанные на определении содержания металлов по предельному току их электровосстановления на ртутном каплюющем электроде или на вращающемся дисковом электроде, достаточно просты в аппаратном исполнении и позволяют проводить быстрое определение компонентов для оперативной коррекции состава электролитов. Хорошо воспроизводимые методики для анализа полярографическим известны для определения свинца, меди, кадмия, цинка, олова, а также кобальта, никеля, хрома и ряда благородных металлов. Главным недостатком полярографии является токсичность используемой в методе жидкой ртути.

В настоящее время все более широкое применение находят методы вольтамперометрического анализа с использованием твердых стационарных и вращающихся электродов, которые реализуются в датчиках - электрохимический модуль EM-04 и установка ВЭД-06 (НТФ «Вольта»). Они позволяют проводить измерения на твердых электродах при постоянстве гидродинамических условий вблизи поверхности рабочего электрода, создании инертной атмосферы и разделении областей протекания катодного и анодного процессов. Известны также другие приборы, например, фирмы ООО «Хим-Лаб» (Санкт-Петербург), которая поставляет электрохимические датчики VA 663 компании «Metrohm» (Швейцария) в комплекте с потенциостатами серии Autolab (производство фирмы Ecochemie, Нидерланды). Прямые вольтамперометрические методы в зависимости от характеристик используемых электродов и способов наложения потенциала обеспечивают определение ионов металлов до 10^{-8} моль/л.

Помимо контроля содержания в технологических растворах основных компонентов - ионов металлов, вольтамперометрические методы позволяют определять концентрации ряда анионов и добавок органических веществ, изменение содержания которых оказывает большое влияние на качество электролитических осадков, их структуру и функциональные свойства. Концентрации таких веществ невелика и в процессе электроосаждения металла она постоянно меняется за счет окисления и восстановления на электродах, разложения, адсорбции и включения в электролитический осадок.

Для контроля содержания органических веществ возможно использование разнообразных методов: оптическая спектроскопия, хроноамперометрия, импедансный метод, хроматография. Каждый из перечисленных способов имеет свои ограничения при определении из гальванических растворов и не является универсальным при анализе органических веществ различной природы. Кроме того, используя

вышеперечисленные методы, невозможно без дополнительных исследований выделить долю активной составляющей органической добавки от продуктов её разложения и от примесей, которые не влияют или оказывают негативное воздействие на качество покрытия.

Названные задачи возможно решить с помощью циклической вольтамперометрии. Принцип метода состоит в том, что на индикаторном электроде регистрируется вольтамперная кривая в области потенциалов, где происходит осаждение и растворение металла. В этом процессе на рабочий электрод накладывается потенциал, изменяющийся во времени по линейному закону в пределах выбранных значений, при которых на электроде не происходит побочных реакций. Изменение концентрации добавки в электролите определяют по изменению площади под пиком стравливания осадка. Разработаны методики для оценки содержания различных добавок.

Метод обладает высокой чувствительностью и точностью определения концентрации органической добавки, ошибка не превышает 5%, анализ длится не более 5-10 минут и позволяет:

- осуществлять входной контроль поступающих на производство различных партий добавок;
- оценивать их стабильность и расход в процессе электролиза;
- оценить эффективность действия добавки;
- определять количество и периодичность дозирования добавок;
- производить оценку уровня органических загрязнений в электролите и его своевременную очистку [2].

Циклическая вольтамперометрия реализуется с помощью отечественных приборов: комплекс ЭЛМА-ЦВА (разработка ООО «СПБЦ «ЭЛМА», г. Санкт-Петербург), анализатор КОРИАН-3 (разработка ИФХ РАН, г. Москва), зарубежных анализаторов (анализатор вольтамперометрический 797 VA Computrace, Швейцария), цифровой потенциостат-гальваностат GAMRY REFERENCE 3000 (Канада) и др.

В практике контроля сточных вод и других растворов гальванических производств на содержание ионов металлов используются также специализированные вольтамперометрические анализаторы, работающие на принципе инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Метод ИВА имеет ряд достоинств: возможность определения содержания элементов и различных неорганических и органических соединений в широком интервале их концентраций, достаточно высокую чувствительность (диапазон определяемых концентраций от 0,1 мкг/л до 300 мкг/л), экспрессность, возможность автоматизации процессов анализа, относительно небольшая стоимость аналитических приборов и процедур, возможность анализа многокомпонентных систем за один цикл измерения.

Сущность метода инверсионной вольтамперометрии состоит в предварительном накоплении, концентрировании вещества на электроде тем или другим способом с последующим его детектированием путем регистрации тока окисления или восстановления накопленного вещества. Различают анодную, катодную и адсорбционную инверсионную вольтамперометрию.

Метод адсорбционной инверсионной вольтамперометрии был предложен не так давно и сейчас интенсивно развивается. С его помощью можно определять очень малые концентрации многих органических веществ и ионов металлов в виде комплексов с органическими лигандами (как правило, серу- и азотсодержащими) [3]. Метод пригоден для определения органических и неорганических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролитически, но способны хорошо и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

В России представлен достаточно широкий выбор вольтамперометрических анализаторов металлов на основе метода ИВА, производимых НПП «ТомьАналит», Томск, НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, ОАО «Буревестник», Санкт-Петербург, НПКФ «Аквилон», Москва и др.

Для контроля органических добавок при гальваническом нанесении покрытий помимо электрохимических методов анализа известны разработки их определения в растворах меди, никеля, золота и олова методами жидкостной хроматографии, спектрофотометрии, персульфатного окисления. С помощью этих методов можно обнаружить загрязнение в различных технологических растворах и определить необходимость очистки электролитов (проведения обработки активированным углем) [4].

Одним из важных компонентов многих технологических растворов при электрохимическом нанесении покрытий являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые улучшают смачиваемость, снижают поверхностное натяжение и препятствуют образованию водорода и дефектов на поверхности. Концентрацию поверхностно-активного вещества можно определять, измерив динамическое поверхностное натяжение электролита в гальванической ванне с помощью тензиометра по методу максимального давления в пузырьке. Из практики устанавливают диапазон концентраций

поверхностно-активного вещества, при котором качество наносимого покрытия соответствует нормативам и с помощью тензиометра, например ВРТ производства KRÜSS GmbH Федеративной Республики Германии, можно контролировать содержание ПАВ [5].

Заключение

Таким образом, можно констатировать, что:

- в настоящее время на рынке имеется достаточно широкий выбор методов и приборов контроля состава технологических растворов электрохимических производств;

- наибольшее применение для лабораторного и непрерывного технологического контроля получили электрохимические методы анализа;

- несмотря на значительную номенклатуру приборов отечественного производства, используется много зарубежного оборудования, что в современных условиях создает риски и требует импортозамещения в области производства приборов аналитического контроля.

Список литературы

1. Кондратьев В.В. Электрохимические приборы и устройства для анализа состава гальванических ванн и контроля качества покрытий [Электронный ресурс] //Журнал Coatings Today: сайт. — URL: <https://coatings-today.com> (дата обращения 01.02.2023).

2. Касаткин В.Э., Солодкова Л.Н., Кондрашов Ю.В. Потенциостаты серии РС: практика применения в электрохимических методах исследования. Часть 1. Анализатор органических добавок "КОРИАН-3"//Гальванотехника и обработка поверхности — 2011 — Т.19, №:2 — С.27-34

3. Хенце Г. Полярграфия и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце пер. с нем.А. В. Гармаша и А. И. Каменева. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. —284 с. : ил. — (Методы в химии).

4. Медведев А., Сержантов А., Шкундина Е.//Вектор высоких технологий — 2019 — №5(45) — С. 38-48

5. Контроль электролита в гальванической ванне [Электронный ресурс] - Режим доступа: https://tirit.org/articles/surface_24.php (дата обращения: 03.02.2023).

УДК 621.357

Бадова Ю.С., Сундукова А.В., Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С.

Химическое никелирование медной поверхности перед иммерсионным золочением

Бадова Юлия Сергеевна, студент 1 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: j.badova@yandex.ru;

Сундукова Алина Владимировна, студент 1 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: anila-2014@mail.ru;

Петрушина Анастасия Алексеевна, студент 2 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: petruschina.ana@yandex.ru;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: grigorian.n.s@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Разработан технологический процесс осаждения никель-фосфорных покрытий на фольгированном диэлектрике. Установлено, что после стадии химического никелирования формируется равномерное покрытие, структура никелевого слоя приобретает аморфную форму, а кристаллиты имеют шаровидную форму. Установлено, что химическое никелевое покрытие по своей структуре сопоставимо со структурой химического никелевого покрытия, полученного в растворе зарубежного аналога. Показано, что осаждение покрытий в разработанном растворе позволяет осаждать Ni-P-покрытия со скоростью 14,5-15 мкм/час, при этом содержание фосфора в осаждаемых покрытиях составляет 9,8-10,5 %. Срок службы рабочего раствора и возможность многократных корректировок составляет 4-6 МТО.

Ключевые слова: печатные платы, химическое никелирование, защитные покрытия, финишные покрытия, ENIG-процесс, Ni-P.

Chemical nickel plating of the copper surface before immersion gilding

Badova YU.S., Sundukova A.V., Petrushina A.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The technological process of deposition of nickel-phosphorus coatings on a foil dielectric has been developed.

It is established that after the stage of chemical nickel plating, a uniform coating is formed, the structure of the nickel layer acquires an amorphous shape, and the crystallites have a spherical shape. It is established that the chemical nickel coating is comparable in structure to the structure of the chemical nickel coating obtained in a solution of a foreign analogue. It is shown that the deposition of coatings in the developed solution allows the deposition of Ni-P coatings at a rate of 14.5-15 microns / hour, while the phosphorus content in the deposited coatings is 9.8-10.5%. The service life of the working solution and the possibility of multiple adjustments is 4-6 MT.

Keywords: printed circuit boards, chemical nickel plating, protective coatings, finishing coatings, ENIG process, Ni-P.

С развитием на предприятиях Российской Федерации технологий поверхностного монтажа электронных компонентов все большее внимание при изготовлении печатных плат (ПП) уделяется финишным покрытиям, наносимым на различные элементы печатного рисунка. Такие покрытия защищают поверхность медных проводников от окисления и обеспечивают требуемые условия для сварки и пайки электронных компонентов, такие как:

- хорошую смачиваемость припоем поверхности;
- сохранение способности к пайке и сварке длительное время (минимум 6 месяцев);
- сохранение прочности пайки и сварки в процессе эксплуатации готового изделия [1-3].

В настоящее время применяются следующие технологии бестоковых защитных покрытий:

- HASL – процесс горячего облуживания плат с последующим выравниванием расплава струями горячего воздуха;
- ENIG – процесс нанесения на медную фольгу подслоя из химического никеля (~4-5 мкм) и поверх него слоя тонкой пленки иммерсионного золота

(~0,05–0,2 мкм);

- ImSn – процесс покрытия иммерсионным оловом.

Производители ПП в РФ, работающие с технологией ENIG, используют, как правило, импортные растворы и оборудование по типовой схеме:

1. Кислая очистка заготовки ПП;
2. Микротравление;
3. Активация;
4. Химическое осаждение никеля;
5. Иммерсионное золочение [1-3].

Важнейший этап процесса – химическое никелирование. В нем закладывается основа получения качественного защитного ENIG-покрытия [6]. Химическому никелированию и посвящена данная работа.

Надежность финишного покрытия «химический никель / иммерсионное золото в значительной степени зависит от свойств химического никеля, используемого в качестве подслоя. Хорошее качество слоя химического никеля – это одна из важных предпосылок к его высокой коррозионной стойкости в составе финишного покрытия.

Установлено, что покрытия, осажденные при pH 4 и pH 6-6,5 имеют неоднородную поверхность по всей площади образцов. Следует обратить внимание, что равномерные однородные полублестящие покрытия формируются при pH 4,5-5,5.

С помощью сканирующего электронного микроскопа изучена структура медной поверхности после стадии химического никелирования (рис. 1). Установлено, что после стадии химического никелирования формируется равномерное покрытие, структура никелевого слоя приобретает аморфную форму, а кристаллиты имеют шаровидную форму (рис. 1а). Установлено, что химическое никелевое покрытие по своей структуре сопоставимо со структурой химического никелевого покрытия, полученного в растворе зарубежного аналога (рис. 1б).

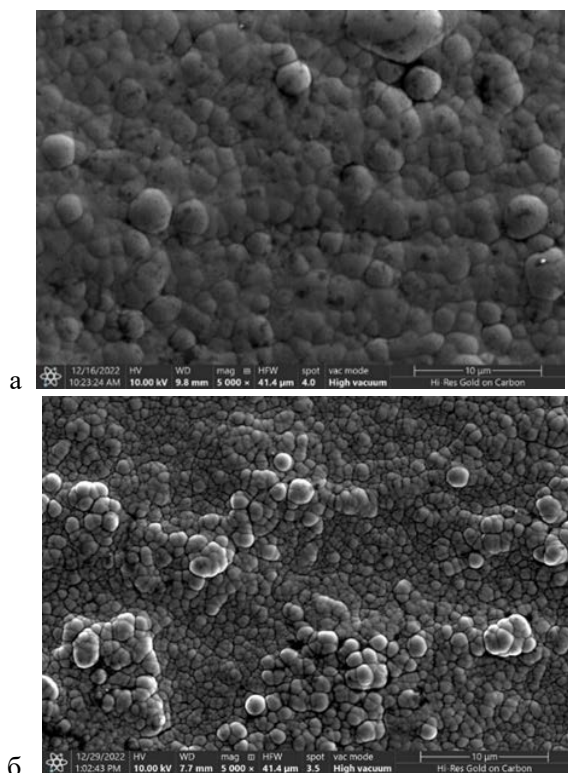


Рис. 1. Фотография СЭМ медной поверхности после стадии химического никелирования (а – разрабатываемый раствор, б – раствор зарубежного аналога)

Из литературы известно, что в качестве комплексообразователей в растворе химического никелирования могут использоваться не только гидроксикарбоновые кислоты (гликолевая, молочная, винная, яблочная и лимонная), но и карбоновые и дикарбоновые кислоты (пропионовая, малоновая, глутаровая, янтарная). Установлено, что замена яблочной кислоты на янтарную приводит к

стабилизации значений скорости процесса в широком диапазоне концентраций комплексообразователя. При содержании в растворе 7-15 г/л янтарной кислоты скорость процесса составляет 9,15-9,3 мкм/час, содержание фосфора при этом несколько снижается до 9,5-10,4 %, такое содержание фосфора благоприятно для дальнейшего осаждения золотого иммерсионного покрытия.

Установлено, что оптимальное содержание органического стабилизатора уротропина в растворе составляет 0,3 г/л. Содержание уротропина в таком количестве не только повышает стабильность раствора, но и позволяет поддерживать скорость осаждения никель-фосфорных покрытий и количество фосфора в Пк в заданных диапазонах.

Изучено влияние концентрации молочной кислоты при содержании в рабочем растворе 10 г/л янтарной кислоты. В процессе повышения концентрации молочной кислоты от 5 до 45 г/л скорость осаждения растет и проходит через максимум при 30-36 г/л молочной кислоты. Максимальная скорость при этом составляет 14,5-15 мкм/ч. Содержание фосфора в Пк при этом увеличивается и составляет 9,8-10,5 % при скорости осаждения 14,5-15 мкм/ч.

Придерживаться рабочих концентраций соли никеля и восстановителя необходимо как для достижения приемлемого уровня скорости осаждения покрытия, так и для воспроизводимости состава покрытия – сохранения содержания фосфора на одном уровне. При своевременном корректировании, непрерывной фильтрации раствор позволяет работать до глубины выработки 1,1 м² металлизированной поверхности меди на 1 л, при этом срок службы раствора и возможность его многократной корректировки составляет 4-6 МТО («металлооборотов»).

Список литературы

1. Зоткин В.В., Зайцев А.Г., Гаврилин Г.О., Архипов Е.А., Смирнов К.Н. Изучение процесса химического никелирования как стадии ENIG-процесса // Гальванотехника и обработка поверхности – 2015 – Т. 23. № 1 – С. 47-50.
2. Терешкин В., Григорьева Л., Кабин Е. Финишное покрытие «химический никель/иммерсионное золото» в производстве печатных плат. Проблемы и направления развития. Часть 1 // Технологии в электронной промышленности – 2019 – № 5 – С. 38-41.
3. Терешкин В., Григорьева Л., Кабин Е. Финишное покрытие «химический никель/иммерсионное золото» в производстве печатных плат. Часть 2. Разработка технологии ХимNiЗ 1600 в центре «ЭЛМА» // Технологии в электронной промышленности – 2020 – № 4 – С. 10-14.

УДК 621.7:544:546.71

Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Крамер С.М.

Изучение кислотно-основных свойств оксидов марганца разного стехиометрического состава

Годунов Евгений Борисович – преподаватель кафедры «ХимБиотех», gen225@mail.ru;
 Артамонова Инна Викторовна – к.х.н., доцент, доцент кафедры «ХимБиотех», inna741@mail.ru;
 Крамер Светлана Михайловна – к.х.н., доцент кафедры «ХимБиотех», rusakova14@gmail.com.
 ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»,
 Россия, Москва, 117023, ул. Б. Семеновская, д. 38.

В статье приведены результаты изучения кислотно-основных свойств оксидов марганца разного стехиометрического состава методом потенциометрического титрования суспензий оксидов. Приведена методика и результаты расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид марганца – раствор серной кислоты. Найдены параметры, влияющие на строение двойного слоя и заряда (потенциала) поверхности на границе оксид/электролит. Предложено эмпирическое уравнение, выражающее зависимость потенциала ϕ_0 от заряда поверхности оксида на границе оксид/электролит. Установлено, что при значении величины pH раствора меньше значения величины $pH_{\text{пзс}}$ поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, а при значении величины pH раствора больше значения величины $pH_{\text{пзс}}$ – отрицательный заряд за счет десорбции ионов водорода. Путем сравнения значений констант кислотно-основных равновесий изученных оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) установлено, что наиболее выраженные кислотные свойства проявляет оксид марганца (IV).

Ключевые слова: потенциометрическое титрование суспензий, оксиды марганца, кислотно-основные равновесия.

Studying the acid-base properties of different stoichiometric composition manganese oxides

Godunov E.B., Artamonova I.V., Kramer S.M.
 Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation

This paper presents the results of investigating the acidic and basic properties of manganese oxides that differ in stoichiometric potential; the investigation relied on potentiometric titration of oxide suspensions. The paper details on the methodology and the results of calculating the acid-base equilibrium constants at the manganese oxide/sulfuric acid solution interface. The researchers identified the parameters affecting the structure of double layer and the surface charge (potential) at the oxide/electrolyte interface. The paper proposes an empirical equation of the potential ϕ_0 as a function of the oxide surface charge at the oxide/electrolyte interface. The finding is that should the solution pH be below pH_{pzc} , a positive charge will arise on the surface due to the adsorption of hydrogen ions; on the contrary, should the solution have pH above pH_{pzc} , the charge will be negative due to the desorption of hydrogen ions. By comparing the acid-base equilibrium constants of the tested manganese oxides (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2), manganese (IV) oxide was found to have the most pronounced acidic properties.

Key words: potentiometric titration of suspensions, manganese oxides, acid-base equilibria.

Введение. Изучение свойств поверхности оксидов необходимо для понимания физико-химических процессов, идущих на границе твердое тело/раствор электролита. Использование кислотно-основных характеристик поверхности оксидов марганца различного стехиометрического состава позволяет детально изучить механизмы процессов растворения в кислых средах, пути и характер протекания коррозионных процессов при эксплуатации оборудования, провести анализ продуктов коррозии [1-9].

Экспериментальная часть

Свойства поверхности оксидов марганца изучали методом потенциометрического титрования.

Экспериментальные данные титрования суспензии оксида марганца (IV) представлены на рис. 1.

На основе экспериментальных данных титрования суспензий установлено существование 4 кислотно-основных равновесий на границе оксид/раствор электролита [10-11].

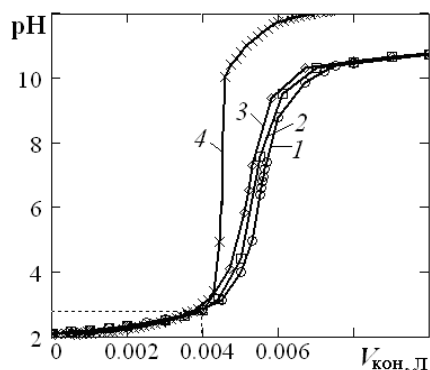


Рис. 1. Потенциометрическое титрование суспензии оксида марганца (IV) раствором щелочи концентрацией $C_{\text{кон}} = 0,1$ моль·л⁻¹ в присутствии фоновго электролита KCl концентрацией: \circ — 0,001; \square — 0,01; \diamond — 0,1 моль·л⁻¹ (\times — фоновый электролит).

Математическое описание кривых титрования фоновго электролита (в отсутствии оксида марганца) осуществляли с помощью уравнения (1).

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{KOH}} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0 \quad (1)$$

где, a_{H^+} – активная концентрация ионов водорода в растворе, моль·л⁻¹,

V_0 – объем исходного раствора, л,

V_e – эквивалентный объем щелочи КОН, соответствующий точке эквивалентности, израсходованный на титрование НСl с известной концентрацией, л,

V_i – объем добавленной щелочи с известной концентрацией щелочи, л,

γ – коэффициент активности ионов водорода, значение которого рассчитывалось из фоновых кривых титрования ($\gamma \approx 0,8 \dots 0,9$),

K_w – ионное произведение воды;

C_{KOH} – концентрация гидроксида калия, моль·л⁻¹.

Используя уравнение (1), подставляя величины V_i , V_e , V_0 и $[KOH]$, γ , получали теоретическую кривую титрования и проверяли правильность экспериментальных кривых титрования. Определение V_e осуществляли двойным дифференцированием кривых pH– V_i (метод Грана) [9-10] и построением

$$\left(\frac{\partial^2 \left(\frac{\text{pH}}{V_i^2} \right)}{\partial V_i} \right) - V_i$$

линейной зависимости

При потенциометрическом титровании фонового раствора измеряли активную концентрацию ионов

водорода a_{H^+} по мере увеличения объема

добавляемого раствора щелочи КОН– V_i . Связь между

a_{H^+} и V_i находили, решая уравнение (2).

$$q = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 C}{K_3^0} \text{sh} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \text{sh} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right)}{\frac{K_1^0 C}{K_3^0} \text{ch} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \text{ch} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \frac{K_1^0}{2[H_0^+]}} \quad (6)$$

где, $[H_0^+]$ – поверхностная концентрация ионов водорода в объеме раствора при значении величины $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, отвечающей точке нулевого заряда, моль·л⁻¹,

$$[H_0^+] = 10^{-\text{pH}_{\text{ТНЗ}}}, [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\varphi_0 = 0,059(\text{pH}_{\text{ТНЗ}} - \text{pH}), C = [Kt^+] = [An^-]$$

Уравнение (6) позволило рассчитать константы кислотно-основных равновесий для оксидов марганца по изменению заряда поверхности.

Для расчета значений констант необходимо знать величины заряда поверхности q и потенциала φ_0 для каждого значения величины pH раствора при определенном значении концентрации фонового электролита (7) и суспензии (8). Предложено эмпирическое уравнение, выражающее зависимость потенциала φ_0 от заряда поверхности оксида на границе оксид/электролит.

$$\varphi_0 = 0,059(\text{pH}_{\text{ТНЗ}} - \text{pH}) \quad (7)$$

$$\varphi_0 = \beta \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right] \quad (8)$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,5 \left(\gamma C_{\text{KOH}} \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} \right) + \sqrt{\left(\gamma C_{\text{KOH}} \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} \right)^2 + 4K_w} \quad (2)$$

Используя уравнение (2) можно описать кривые титрования фоновых растворов с большой точностью при имеющихся экспериментальных значениях V_e и γ .

Математическое описание кривых титрования суспензии оксида марганца и расчет концентрации адсорбированных ионов водорода $[H_s^+]$, осуществляли по уравнениям (3) и (4).

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{KOH}} \cdot \left(\frac{V_e - V_i}{(V_0 + V_i)} - [H_s^+] \right) - K_w = 0 \quad (3)$$

$$[H_s^+] = \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} C_{\text{KOH}} - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2 - K_w}{a_{\text{H}^+}} \right) \quad (4)$$

где, $[H_s^+]$ – поверхностная концентрация ионов водорода в растворе электролита, моль·л⁻¹.

Расчет заряда поверхности q осуществляли по уравнению (5).

$$q = [H_s^+] \cdot \frac{F}{m \cdot S} = [H_s^+] \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

где, m – масса оксида марганца в суспензии, г·л⁻¹ (100 г·л⁻¹),

S – поверхность оксида марганца, см²·г⁻¹ (64 м²·г⁻¹).

Константы равновесия рассчитывали с помощью уравнения (6), путем сопоставления экспериментальных данных зависимостей q –pH и теоретических значений заряда.

где, β – поправочный коэффициент для титрования суспензии оксида, характеризующий отклонение от уравнения Нернста ($\beta = 0,8 \dots 0,9$) для суспензии оксида,

$[H_0^+]$ – поверхностная концентрация ионов водорода в растворе при значении величины pH раствора, отвечающем точке нулевого заряда, моль·л⁻¹,

$[H^+]$ – концентрация ионов водорода в растворе при заданном значении величины pH раствора, моль·л⁻¹.

По величине поверхностного заряда с использованием уравнения (9) вычислили величины констант равновесий и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ [10-11].

$$\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{\text{p}K_3 + \text{p}K_4}{2} \quad (9)$$

Расчет констант кислотно-основных равновесий основан на сопоставлении экспериментальных данных зависимости q –pH и теоретических значений заряда, полученных по уравнению (6). Результаты расчета констант кислотно-основных равновесий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения констант кислотно-основных равновесий для оксидов марганца (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂)

Оксид	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{ТНЗ}} \pm 0,2$
MnO	9,00	13,00	10,50	11,00	10,50
Mn ₃ O ₄	7,50	12,00	9,00	10,50	9,75
Mn ₂ O ₃	6,40	10,80	7,70	9,50	8,60
MnO ₂	0,60	4,30	1,65	3,25	2,45

Полученные значения констант кислотно-основных равновесий позволили рассчитать распределение разных частиц на поверхности оксидов марганца. Из всех изученных оксидов марганца (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) наиболее выраженные кислотные свойства проявляет оксид марганца (IV).

Константы кислотно-основных равновесий широко используются для расчета распределения поверхностных соединений оксидов марганца и учитываются при анализе кинетических данных [3]. Значения величин $pH_{\text{ТНЗ}}$ (таблица 1) сопоставляли с полученными значениями удельных скоростей взаимодействия оксидов марганца (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) с раствором серной кислоты, концентрацией 5 моль·л⁻¹, представленными в статье [3]. Установлено, что зависимость логарифма удельной скорости растворения оксида марганца от значения величины $pH_{\text{ТНЗ}}$ оксидов марганца имеет линейный характер и может быть описана уравнением (10).

$$\lg W = 0,4 \cdot pH_{\text{ТНЗ}} - \text{const} \quad (10)$$

Заключение

Из анализа экспериментальных данных потенциометрического титрования оксидов марганца (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) были определены константы кислотно-основных равновесий (таблица 1) и установлено:

а) с увеличением содержания числа атомов кислорода в оксиде – возрастают кислотные свойства оксида марганца;

б) значение величины точки нулевого заряда $pH_{\text{ТНЗ}}$ смещается в сторону низких значений величин pH раствора с увеличением соотношения кислород: марганец в оксиде марганца;

в) между логарифмом удельной скорости взаимодействия оксидов марганца с кислотами и значением величины $pH_{\text{ТНЗ}}$ (10) наблюдается линейная зависимость.

Список литературы

1. Godunov E.B., Kuznetsova I.A., Klevlev V.M. Comprehensive Utilization of Spent Sulfuric Acid from Petrochemical Industries and Chemical Current Sources // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. Vol. 53 (7-8).

P. 531–533.

2. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. Determining the metal corrosion rate by various techniques and comparison of the results // Defect and Diffusion Forum. 2021. 410 DDF. P. 142–148.

3. Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Reactions of manganese oxides with sulfuric acid solutions studied by kinetic and electrochemical methods // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53 (8). P. 831–837.

4. Cohen St.R. A simple grafical method for location the end point of a pH or a potentiometric titration // Anal. Chem. 1966. Vol. 38. N 1. P. 158.

5. Guzenkova A.S., Artamonova I.V., Ivanov S.S., Guzenkov S.A. Study of the Effect of Oil Borehole Water-Salt Medium on Pipe Steel X60 Electrochemical Corrosion Resistance // Chemical and Petroleum Engineering. 2021. Vol. 56 (11-12). P. 1031–1036.

6. Guzenkova A.S., Artamonova I.V., Guzenkov S.A., Ivanov S.S. Steel Corrosion in Hydrogen Sulfide Containing Oil Field Model Media // Metallurgist. 2021. Vol. 65 (5-6). P. 517–521.

7. Ivanov E.S., Guzenkova A.S., Artamonova I.V., Ivanov S.S. Pipe Steel Corrosion in Oil Field Deposit Water Model Solutions // Chemical and Petroleum Engineering. 2019. Vol. 55 (3-4). P. 347–350.

8. Greuter E. Auswertung der mit registrierenden Geraten aufgenommenen potentiometric und photometrischen Titrationskurven // Z. Anal. Chem. 1966. Vol. 222. N 2. P. 224–232.

9. Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Effect of Ethanedioic Acid Additives on the Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solution // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63 (3). P. 314–318.

10. Горичев И.Г., Коньков С.А., Батраков В.В. Определение констант кислотно-основного равновесия на границе оксид/раствор методом потенциометрического титрования // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 3. С. 310–314.

11. Горичев И.Г., Дорофеев И.В., Шаплыгин И.С., Батраков В.В., Хорошилов А.В. Расчет констант кислотно-основных равновесий для границы оксид-электролит по зависимости электрокинетического потенциала от pH // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 795–802.

УДК 669.369

Ягодкин И.М., Солонин М.Д., Аснис Н.А., Симонова М.С., Ваграмян Т.А.

Электрохимическая очистка тонкой проволоки из сплава медь-ниобий перед нанесением гальванических покрытий

Ягодкин Илья Максимович, студент 5 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
Солонин Михаил Дмитриевич, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: soloninmicha@gmail.com;

Аснис Наум Аронович, к.т.н., ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Симонова Мария Сергеевна, специалист отдела материаловедения, ведущий конструктор ОКР «Нить».
АО «ИСС» им. академика М.Ф. Решетнева, Россия, Железногорск, 662972, Красноярский край, г. Железногорск, ул. Ленина 52.

В работе представлено влияние на микрорельеф поверхности режима электрохимической подготовки тонкой проволоки, состоящей из сплава медь-ниобий, в растворе щелочи при температуре 20-25°C на качество готовой к гальваническому золочению поверхности. Представлены фотографии поверхности после катодной, анодной обработки и после обработки с наложением переменного тока в растворе гидроксида натрия с концентрацией 30 г/л. Удалось получить качественное золотое покрытие на поверхности тонкой проволоки без заметных потерь в её прочностных характеристиках.

Ключевые слова: обработка поверхности тонкой проволоки, сплав медь-ниобий, золочение тонкой проволоки.

Electrochemical purifying of a thin copper-niobium alloy wire before electroplating

Yagodkin I.M.¹, Solonin M.D.¹, Ansin N.A.¹, Simonova M.S.², Vagramyan T.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russian Federation, Moscow.

² JSC "ISS" named after Academician M.F. Reshetnev, Russian Federation, Zheleznogorsk.

The paper presents the effect on the microrelief of the surface of the mode of electrochemical preparation of a thin wire, consisting of a copper-niobium alloy in an alkali solution at a temperature of 20-25 °C on the quality of the surface ready for galvanic gilding. Photographs of the surface after cathodic, anodic treatment and after treatment with the application of alternating current in a sodium hydroxide solution with a concentration of 30 g/l are presented. It was possible to obtain a high-quality gold coating on the surface of a thin wire without noticeable losses in its strength characteristics.

Введение

Одним из основных промышленных применений золота является его использование в сфере радиоэлектроники, поскольку этот металл сочетает в себе ряд важных качеств: высокая электропроводимость, химическая стойкость и отличная паяемость.

Одним из наиболее распространенных методов получения золотого покрытия является гальваническое золочение. В таком случае покрытие получают за счет пропускания тока через раствор, содержащий ионы золота, а тонкий подбор параметров процесса позволит контролировать качество осаждаемого покрытия [1]. Наиболее важными параметрами такого процесса являются плотность тока, при которой осаждаются компактные качественные покрытия, и высокий выход по току.

Необходимым условием для формирования долговечного гальванического покрытия является подготовка подложки, то есть удаление различных загрязнений и окислов.

Тонкая золоченая металлическая проволока может быть применена в качестве материала для создания радиоотражающих рефлекторов спутниковых антенн. Металлом основы могут быть вольфрам, молибден, сплав медь-ниобий и другие материалы [2].

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась тонкая проволока (толщина порядка 30 мкм) из сплава медь-ниобий. Первичная оценка качества обработки на каждой из стадий проводилась путем визуального осмотра поверхности образца, дальнейшее изучение проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro C, а также проводились измерения среднего усилия, необходимого для разрыва проволоки при помощи разрывной машины Shimadzu AGS-X.

Проводилась очистка поверхности проволоки от окислов, поскольку наличие оксидной пленки значительно ухудшает адгезию золота к поверхности сплава. Фотографии поверхности исходной проволоки из сплава медь-ниобий представлены на рисунке 1. Значения усилий на разрыв представлены в таблице 1 (№1).

Эксперименты по электрохимической очистке проволоки проводились в растворе с концентрацией гидроксида натрия от 30 до 90 г/л при температуре 20-25°C. Интервал плотностей тока для катодной и анодной обработки составлял 10-300 А/дм², время обработки составляло 3-5 с. Для обработки с наложением переменного тока использовался понижающий ЛАТР, интервал напряжений

переменного тока, накладываемого во время экспериментов, составлял 2,2-2,5В, что соответствовало интервалу плотностей переменного тока 180-450 А/дм².

Катодная обработка практически никак не повлияла на состояние поверхности проволоки после обработки в указанных условиях. Механические характеристики и диаметр проволоки также не изменились (таблица 1, №2). При анодной обработке изменилась морфология поверхности, на ней проявились более глубокие следы травления, при этом механические характеристики и усилие на разрыв практически не изменились по сравнению с исходной проволокой (рисунок 2 и таблица 1, № 3).

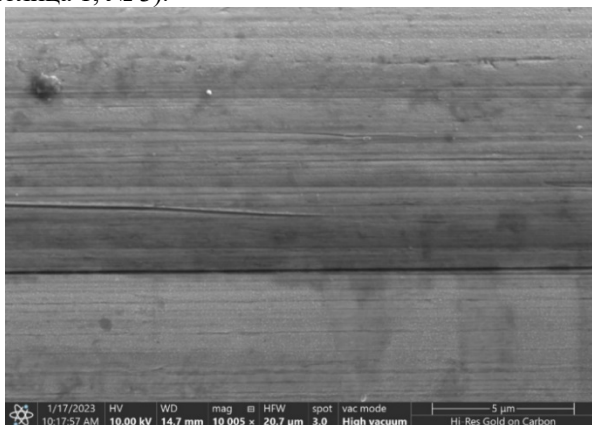


Рис. 1. Фотография поверхности медь-ниобиевой проволоки до обработки

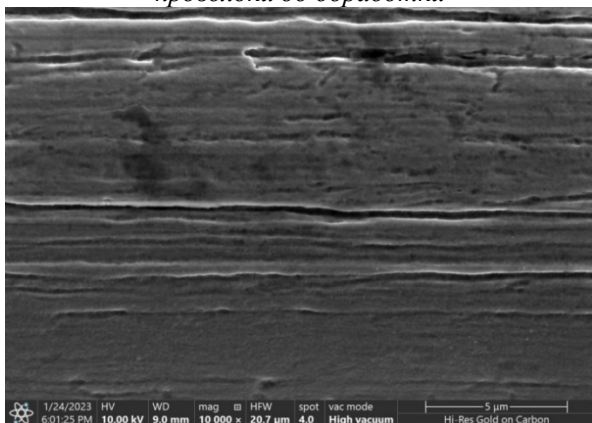


Рис. 2. Фотография поверхности медь-ниобиевой проволоки после анодной обработки

Несколько отличающиеся результаты по очистке поверхности медь-ниобиевой проволоки были получены после ее обработки в течение 2-3 с в режиме переменного тока с частотой 50 Гц. Поверхность была более шероховатой, чем после обработки постоянным током (рисунок 3). На механические характеристики проволоки и ее диаметр обработка практически не повлияла (Таблица 1, №4).

В качестве электролита золочения был выбран раствор, содержащий 81 г/л лимонной кислоты, рН 4,7 (корректировался КОН) и 35 г/л золота по металлу (в виде дицианаурата калия).

Для подготовки проволоки перед золочением была выбрана обработка с наложением переменного тока в растворе гидроксида натрия с концентрацией 30 г/л при температуре 20-25 °С, напряжение на ванне

обработки устанавливалось в диапазоне 2,3-2,4 В, плотность переменного тока составляла 300-320 А/дм², а время обработки 2-3 с. После очистки проводилась промывка горячей водопроводной водой и холодной дистиллированной водой, а также активация поверхности перед золочением 10% серной кислотой.

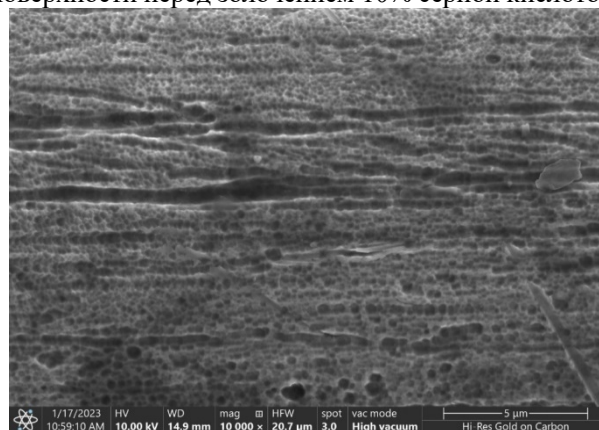


Рис. 3. Фотография поверхности проволоки после обработки с наложением переменного тока

Температура процесса золочения составляла 25°С. При плотности тока 23-25 А/дм² и времени электролиза 3-4 с получали золотые покрытия, имеющие плотную структуру с хорошей адгезией к основе. На рисунке 4 представлена фотография поверхности гальванически осажденного золотого покрытия.

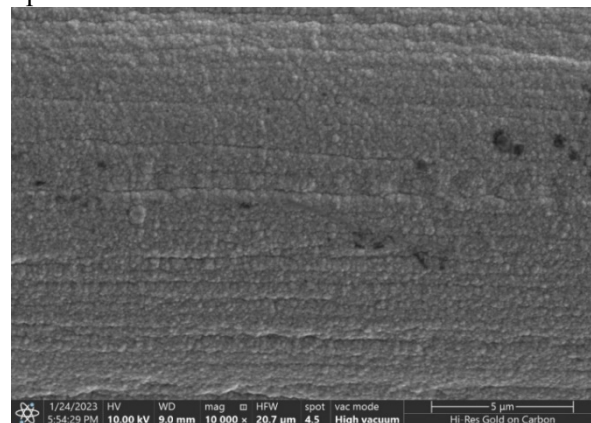


Рис. 4. Фотография поверхности медь-ниобиевой проволоки после золочения

На фотографии видно, что поверхность проволоки покрыта плотным и ровным слоем золота. Структура мелкозернистая, равномерная без пробелов в покрытии. Для сравнения было проведено осаждение золотого покрытия на неподготовленную поверхность медь-ниобиевой проволоки. На неподготовленной золоченой проволоке местами видно отсутствие покрытия, а также наблюдается плохая адгезия золота к основе.

В таблице 1 приведены данные по усилию на разрыв и толщине образцов после различных видов обработки. Толщина золотого покрытия составила 0,2-0,3 мкм, которые были рассчитаны исходя из разницы между диаметром проволоки после подготовки и золочения и диаметром проволоки, прошедшей только подготовку к золочению.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики проволоки до обработки и после.

№		Среднее усилие на разрыв, Н	Средний измеренный диаметр проволоки, мкм
1	Исходная проволока	0,72±0,01	28,1±0,1
2	После катодной обработки	0,71±0,01	28,1±0,1
3	После обработки анодным током	0,70±0,01	27,3±0,3
4	После обработки переменным током	0,71±0,01	27,1±0,5
5	После предварительной обработки и золочения	0,75±0,01	29,8±0,2
6	После золочения без предварительной обработки	0,76±0,01	29,9±0,1

Заключение

Установлено, что наилучшая очистка медь-ниобиевой проволоки достигается путем обработки переменным током с частотой 50 Гц в растворе гидроксида натрия с концентрацией 30 г/л при температуре 20-25 °С, плотность переменного тока составляла 300-320 А/дм², а время обработки 2-3 с. При таких параметрах процесса наблюдались значительные изменения морфологии поверхности проволоки (поверхность становилась более шероховатой), чего не наблюдалось при катодной и анодной обработке образцов. При этом после опробованных видов обработки значительного

ухудшения прочностных характеристик образцов не происходит, золотое покрытие осаждалось равномерно и с хорошей адгезией к основе.

Список литературы

1. Ямпольский А.М. Электрохимическое осаждение благородных и редких металлов. Изд. 4-е, перераб. и доп. Л. «Машиностроение» (Ленингр. Отд-ние), 1977. 96 с.
2. Солонин М.Д., Аснис Н.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Очистка тонкой вольфрамовой проволоки перед электрохимическим золочением // Цветные металлы, 2023. № 1, с. 58-63.

УДК 667.6: 544.722.3

Щербакова Е.С., Апанович Н.А.

Исследование влияния функциональных добавок на смачивание поверхности алюминиевого сплава 3104 полиэфир-аминоформальдегидными плёнкообразующими

Щербакова Елена Сергеевна – аспирант 1 года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; lshcherbakova04@gmail.com;

Апанович Николай Алексеевич – к.х.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной работе рассмотрено влияние поверхностно-активных добавок различной природы на смачивание поверхности алюминиевого сплава 3104 полиэфир-аминоформальдегидной системой. Определены оптимальные концентрации исследуемых добавок. Установлено, что наилучшее качество лакокрасочного покрытия обеспечивает использование добавки на основе полиакрилата.

Ключевые слова: лакокрасочный материал, алюминиевый сплав, краевой угол смачивания, смачивание, поверхностно-активные вещества.

Investigation of the effect of functional additives on the wetting of the surface of aluminum alloy 3104 with polyester-aminoformaldehyde film-forming agents

Shcherbakova E.S., Apanovich N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, the effect of surfactants of various nature on the wetting of the surface of aluminum alloy 3104 by a polyester-aminoformaldehyde system is considered. The optimal concentrations of the studied additives were determined. It is established that the best quality of the paint coating is provided by the use of an additive based on polyacrylate.

Key words: paint and varnish material, aluminum alloy, wetting edge angle, wetting, surfactants.

Введение

Объёмы производства и потребления алюминия во всём мире растут, и Россия также не является исключением. Одной из отраслей, где востребован алюминий, является пищевая промышленность. При этом одним из динамично развивающихся направлений является изготовление банок для напитков различного состава, в том числе и сильногазированных. Традиционно для защиты металлов от коррозионного воздействия агрессивных сред используются лакокрасочные покрытия, алюминий не является исключением.

Процесс получения качественных лакокрасочных покрытий зависит от физико-химического взаимодействия жидкого лакокрасочного материала и твёрдой окрашиваемой поверхности. Одним из наиболее важных явлений, протекающих на границе раздела фаз, является смачивание.

Количественной мерой смачивания является краевой угол смачивания, значение которого зависит от величин поверхностного натяжения на межфазных границах [1].

Величину краевого угла смачивания полимерных систем можно варьировать путём введения в их состав поверхностно-активных веществ различной природы. Необходимо отметить, что на настоящий момент в периодической литературе имеются данные, описывающие процесс смачивания только конкретных типов полимеров и подложек, а также общие рекомендации к изучению таких систем [2, 3].

В качестве объекта исследования нами был выбран карбоксилсодержащий насыщенный полиэфир на основе дикарбоновых кислот и полиолов

в сочетании с амино(меламино- и бензогуанамино-) формальдегидными олигомерами.

Подобные системы обладают рядом достоинств: относительно дешёвое и доступное сырьё, хорошая совместимость с полярными и неполярными растворителями, а при определённых условиях и с водой. Покрытие на их основе обладают толерантностью к подготовке поверхности, удовлетворительной адгезией к различным типам подложек и устойчивостью к агрессивным средам.

В качестве поверхностно-активных веществ нами были выбраны следующие классы соединений: полиакрилаты и полиорганосилоксаны, а также этоксилированное касторовое масло, выбор которых обусловлен их широким применением в лакокрасочных материалах [3].

В качестве исследуемой подложки был выбран алюминиевый сплав марки 3104, который используется для изготовления алюминиевой банки глубокой вытяжки (по ГОСТ 33748-2016).

Экспериментальная часть

Для оценки влияния поверхностно-активных добавок на смачивание полиэфир-аминоформальдегидной системой алюминиевого сплава марки 3104 получали полимерные композиции с различным содержанием исследуемых добавок и проводили измерение краевых углов смачивания на установке «Гониометр ЛК-1». При работе на гониометре при помощи камеры получали фотографии капель на поверхности металла, а затем рассчитывали краевой угол при помощи программного обеспечения DropShape.

Для оценки действия поверхностно-активных добавок непосредственно в отверждаемой полимерной плёнке на поверхность алюминиевого сплава наносили жидкий лакокрасочный материал с оптимальным содержанием добавок стержневым аппликатором. Формирование покрытия происходило в течение 30 сек при температуре 200 °С, толщина сухой плёнки составляла 2 г/м². Далее визуально исследовали поверхность полученного покрытия на наличие дефектов.

Результаты

Краевой угол смачивания исследуемой полимерной системы при отсутствии в её составе добавок, влияющих на смачивание, равен 45°.

Как видно из рисунка 1, полученные далее зависимости для трёх типов добавок имеют идентичный характер. Вначале с ростом концентрации добавки краевой угол смачивания уменьшается, а по достижении определенного значения (полиакрилат – 0,8 %_{масс}, этоксилированное касторовое масло – 0,75 %_{масс}, полиорганосилоксан – 0,65 %_{масс}) кривая выходит на плато. Полученные значения концентраций добавок можно считать оптимальными при использовании в исследуемой нами полиэфир-аминоформальдегидной системе.

Стоит обратить внимание, что по абсолютному значению наибольшее снижение краевого угла смачивания наблюдается в случае использования полиорганосилоксановой добавки.

Необходимо отметить, что полиэфир-аминоформальдегидная композиция является материалом горячей сушки и, следовательно, на процесс формирования покрытия влияют не только химические реакции отверждения, но и физические явления, например, структурирование. Всё многообразие этих явлений может оказывать влияние

и на физико-химическое взаимодействие между лакокрасочным материалом и подложкой при сушке.

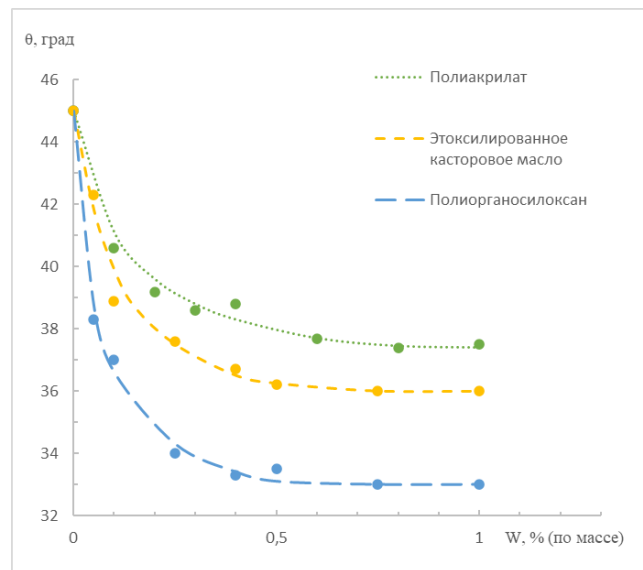


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания (θ) полимерной композиции от содержания поверхностно-активной добавки (W).

Оценка внешнего вида отверждённых покрытий показала, что использование добавки акрилового типа позволяет получить однородное покрытие без дефектов (рис.2а). Несмотря на то, что добавки на основе полиорганосилоксана и этоксилированного касторового масла в большей степени способствуют уменьшению краевого угла смачивания по сравнению с полиакрилатом (рис. 1), на покрытиях, в состав которых они входили, наблюдались точечные единичные дефекты (рис.2б и 2в соответственно).

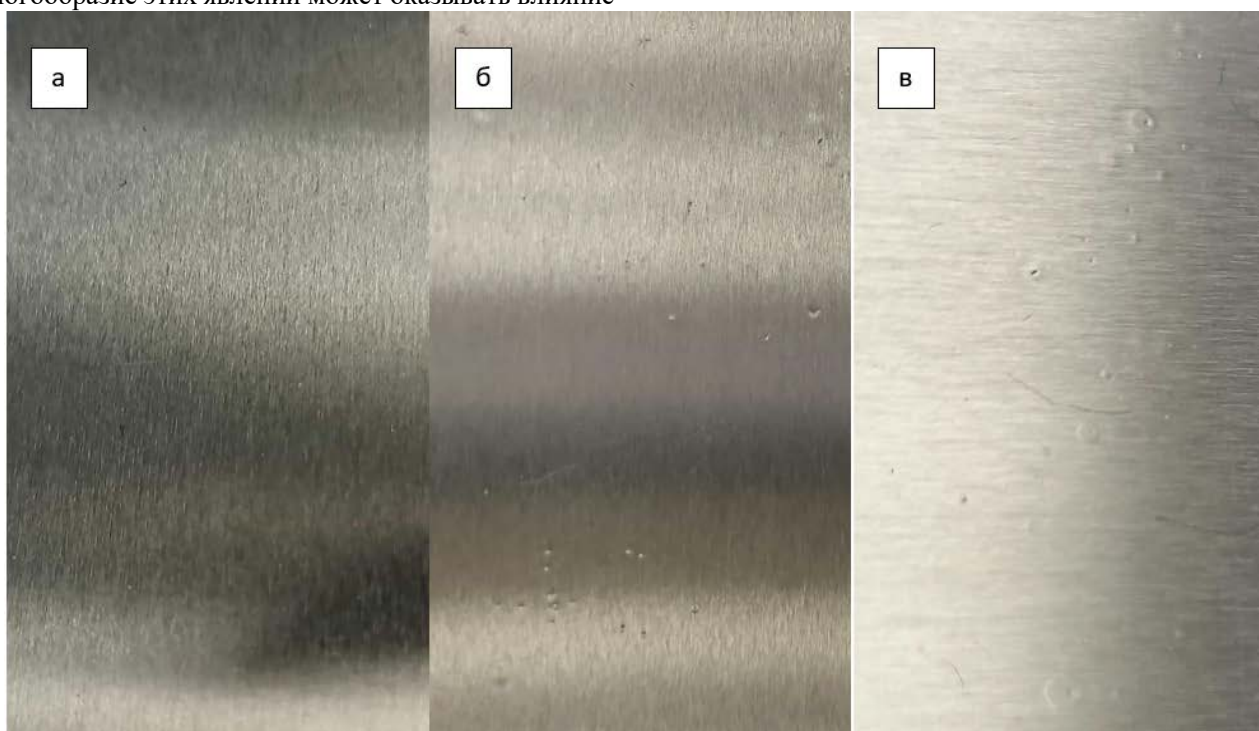


Рис. 2. Внешний вид покрытий:
а – полиакрилатная добавка (0,8 %_{масс}); б – полиорганосилоксановая добавка (0,65 %_{масс}); в – этоксилированное касторовое масло (0,75 %_{масс}).

По нашему мнению, это может быть связано с различием во взаимодействии добавок с полимерной матрицей. Вероятно, в случае полиакрилатной добавки формирующаяся плёнка до окончания процесса сушки сохраняет подвижность, что нивелирует дефекты от испарения растворителя.

Заключение

Таким образом, в ходе проделанной работы оценен вклад поверхностно-активных веществ различной природы на процесс смачивания поверхности алюминиевого сплава марки 3401 полиэфир-аминоформальдегидной системой. Наиболее эффективное действие на краевой угол смачивания оказывает добавка на основе полиорганосилоксана, при оптимальном содержании которой (0,65 %_{масс}) значение угла снижается с 45° до 33°.

Отмечено, что при формировании покрытий из материалов горячей сушки на основе полиэфир-аминоформальдегидной системы наилучший результат наблюдается при использовании полиакрилатной добавки с концентрацией 0,8 %_{масс}.

Список литературы

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
2. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебник для вузов. – 5-е изд., стереотип. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2020. – 448 с.
3. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. – 2-е изд. стереотип. /– М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.

Стандартизация, сертификация и техническое регулирование

УДК 658.5

Никитина Д.О., Гайсина Ю.В., Гладкова С.С., Графушин Р.В.

Выбор показателей для оценки качества электролитических кадмиевых покрытий

Никитина Дарья Олеговна – студент 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; почта dnikitina19@yandex.ru

Гайсина Юлия Вячеславовна - студент 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Гладкова Софья Сергеевна – студент 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Графушин Роман Владимирович – ст. преподаватель кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены стандарты, содержащие требования к кадмиевому покрытию, полученному из электролитов с серо- и фосфорсодержащими поверхностно-активными веществами. Показан алгоритм выбора показателей качества. Предложена номенклатура показателей качества для цели оценки качества готовых покрытий.

Ключевые слова: кадмиевые покрытия, коррозионная стойкость, показатели качества, методы контроля.

Selection of indicators for assessing the quality of cadmium coatings obtained from electrolytes with sulfur- and phosphorus-containing surfactants

Nikitina D. O.¹, Gaisina Y. V.¹, Gladkova S. S.¹, Grafushin R. V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the standards containing the requirements for cadmium coating obtained from electrolytes with sulfur- and phosphorus-containing surfactants. An algorithm for selecting quality indicators is shown. A nomenclature of quality indicators is proposed for the purpose of assessing the quality of finished coatings.

Keywords: cadmium coatings, corrosion resistance, quality indicators, control methods.

Введение

Качество продукции включает в себя большое количество показателей, которые могут влиять на общую оценку. Для целей управления качеством, стандартизации и оценки соответствия необходима номенклатура показателей качества. Согласно [1] показатель качества продукции – это количественная характеристика одного или нескольких свойств продукции, входящих в ее качество, рассматриваемая применительно к определенным условиям ее создания и эксплуатации или потребления. Оценка качества покрытий необходима для решения следующих задач: контроля качества, планирования повышения качества, выбора наилучших образцов, сертификации, оценки уровня разрабатываемых и применяемых покрытий. Выбор номенклатуры показателей качества осуществляют исходя из назначения и условий применения покрытия, требований потребителя (заказчика) и области применения показателей качества.

Цель работы заключается в формировании номенклатуры показателей качества для проведения контроля качества готовых кадмиевых покрытий.

Кадмиевые покрытия востребованы своими уникальными свойствами во многих отраслях промышленности – космической, авиа- и кораблестроении, военной технике и других. Кадмий эластичен, способен к пайке после длительного хранения, коррозионно-устойчив во влажном морском климате [2].

Экспериментальная часть

Повышение коррозионной стойкости изделий, на которые нанесено кадмиевое покрытие, достигается за счет химической обработки в пассивирующих растворах, содержащих электролиты с серо- и фосфорсодержащими поверхностно-активными веществами. При восстановлении ПАВ и интенсивном выделении водорода в катодное покрытие кадмия могут включаться неметаллические примеси, такие как сера и фосфор, которые способствуют нарушению нормальной кристаллизации кадмия. Покрытие кадмия при этом становится мелкозернистым, плотным, беспористым. Дополнительный атом серы в составе ПАВ еще более увеличивает их адсорбционную активность [2].

Присутствие в составе электролита кадмирования некоторых ПАВ [3, 4] повышает его кроющую способность, способствуя при этом значительному измельчению и уплотнению покрытия, равномерности его распределения по поверхности защищаемого металлического изделия, придавая декоративный вид.

При выборе номенклатуры показателей качества учитывали:

- назначение и условия использования кадмиевого покрытия;
- конкретные требования потребителей;
- требования к качеству покрытия;
- состав и структуру характеризующих свойств;
- основные требования к показателям качества.

Были выбраны следующие показатели качества и предложены методы контроля для кадмиевых покрытий:

1. Внешний вид – измеряется по шкале порядка в баллах, при контроле внешнего вида выявляют дефекты поверхности покрытия с помощью органолептического метода (визуальный осмотр) [5].

2. Толщина покрытия (мкм) – обеспечивает защитную способность и его функциональные свойства в заданных условиях при длительных сроках службы изделия. Согласно стандарту [5] толщина покрытия измеряется неразрушающими (магнитный, радиационный, термоэлектрический, оптический) и разрушающими (метод капли, гравиметрический, аналитический, кулонометрический) методами.

3. Коррозионная стойкость (балл или мм/год) – характеризует способность металла сопротивляться коррозии. Параметр коррозионной стойкости в стандартах [5,6] как параметр для контроля не указан, но так как основное предназначение кадмиевого покрытия – это защита от коррозии в морских условиях, рекомендуем его добавлять для контроля за качеством нанесенного покрытия. Коррозионная стойкость определяется как количественным, качественным, так и полуколичественным методами в зависимости от вида поражений и условий эксплуатации изделий [7].

4. Пористость покрытия (%) – выражается в процентах, это безразмерная величина, которая характеризуется средним числом пор на 1 см² поверхности фильтровальной бумаги. Согласно стандарту [5] пористость покрытия измеряется следующими методами: метод погружения, метод наложения фильтровальной бумаги, метод паст. Кадмиевое покрытие должно быть беспористым, так как оно предназначено для защиты от коррозии [5].

Заключение

В результате работы предложена номенклатура основных показателей качества, необходимых для

проведения контроля качества нанесенных кадмиевых покрытий, полученных из электролитов с серо- и фосфорсодержащими поверхностно-активными веществами. В связи с назначением кадмиевых покрытий были рассмотрены и рекомендованы такие показатели, как: внешний вид, толщина покрытия, коррозионная стойкость и пористость, необходимые для повышения конкурентоспособности на рынке защитных покрытий.

Список литературы

1. ГОСТ 15467-79 Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения
2. Качество кадмиевых покрытий, полученных из электролитов с серо- и фосфорсодержащими поверхностно-активными веществами / Высоцкая Н.А., Кабылбекова Б.Н., Айкозова Л.Д., Бекжигитова К.А. Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова, Шымкент, «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований №1», 2020, с. 58-62
3. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: АН РФ, 2005. 280 с.
4. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. К вопросу о кроющей способности электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 4. С. 30–32.
5. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
6. ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования.
7. ГОСТ 9.303-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору.

УДК 658.516.1

Комарова С.Г., Графушин Р.В., Горбунова К.С., Павлова Д.В.

Нормативное обеспечение производства санитарно-технических изделий из композитного пластика

Горбунова Кристина Сергеевна – студент.

Павлова Диана Владимировна – студент; pavlovadianavladimirovna@yandex.ru.

Комарова Светлана Григорьевна – доцент кафедры;

Графушин Роман Владимирович – старший преподаватель кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье проведен анализ состояния нормативного обеспечения производства санитарно-технических изделий, в частности, изделий из композитного пластика и деятельности технического комитета участвующего в разработке документов по стандартизации в части композитов, конструкций и изделий из них.

Ключевые слова: санитарно-технические изделия, композитный пластик, нормативное обеспечение, стандартизация, технические комитеты.

Regulatory support for the production of sanitary products from composite plastic

Gorbunova K.S., Pavlova D.V., Komarova S.G., Grafushin R.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article analyzes the state of regulatory support for the production of sanitary products, in particular, products made of composite plastic and the activities of the technical committee involved in the development of standardization documents in terms of composites, structures and products made of them.

Key words: sanitary products, composite plastic, regulatory support, standardization, technical committees.

Введение

Благоприятные условия жизнедеятельности человека в жилых помещениях должны обеспечиваться благодаря созданию функционального комфорта, в том числе с использованием соответствующих санитарно-технических изделий (раковин, умывальников, ванн и прочих санитарно-технических изделий и их частей). На сегодняшний день существуют различные виды санитарно-технического оборудования, произведенного с использованием современных материалов и инновационных технологий их изготовления. Производители санитарно-технических изделий все чаще стали использовать полимеры и материалы на их основе, которые серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как чугун и сталь. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариабельности составов композитов на их основе и методов их модификации. В последнее десятилетие во многих сферах стали использовать полимеры на основе акриловой кислоты [1].

На различные виды продукции существуют стандарты, необходимые для контроля, улучшения качества и производства. Стандартизация направлена на улучшение качества жизни населения страны и повышение качества продукции, выполнения работ, оказания услуг и повышение конкурентоспособности продукции российского производства. Достигается это путем применения документов по стандартизации при поставках товаров, выполнении работ, оказании услуг [2].

Работа проводится с целью анализа и оценки достаточности нормативного обеспечения санитарно-технических изделий из композитного пластика и

определения дальнейшего пути совершенствования нормативной базы.

Нормативное обеспечение санитарно-технических изделий из композитного пластика

Для изготовления санитарно-технических изделий производители используют различные виды материалов, которые определяют эксплуатационные свойства объекта. Среди них выделяют двухслойный экструдированный акрил – акрилонитрилбутадиенстирол-полиметилметакрилат (АБС-ПММА).

Этот материал получают путём соэкструзии (соединения в специальных условиях) двух материалов – акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) и полиметилметакрилата (ПММА). Полученный таким способом полимерный лист состоит из двух или нескольких слоёв, толщины которых варьируются в зависимости от предназначения материала. АБС и ПММА обладают своим набором свойств, которые в своей совокупности обеспечивают этому композитному материалу специфические прочностные и эксплуатационные характеристики. Экструдированный акрил способен легко подвергаться термоформованию и последующим сложным технологическим операциям за счет своей высокой эластичности и ударопрочности. Изготовленные из него изделия предназначены для эксплуатации во влажной среде при значительных перепадах температур, что особенно актуально для продукции санитарно-технического назначения [3].

Для поиска стандартов на санитарно-технические изделия, в первую очередь, необходимо идентифицировать продукцию. Поиск проводился по Общероссийскому классификатору продукции по видам экономической деятельности (ОКПД2) и Общероссийскому классификатору стандартов (ОКС),

по ключевым словам – «санитарно-технические изделия». Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты классификации продукции по ОКПД2 и ОКС

Код ОКПД2	Продукция
25.99.11	Раковины, умывальники, ванны и прочее санитарно-техническое оборудование и его части из черных металлов, меди или алюминия
25.99.11.150	Оборудование санитарно-техническое для работы с радиоактивными веществами
25.99.11.190	Оборудование санитарно-техническое прочее и его части из черных металлов, меди или алюминия
25.99.11.191	Оборудование санитарно-техническое прочее и его части из черных металлов
25.99.11.192	Оборудование санитарно-техническое прочее и его части из меди
25.99.11.193	Оборудование санитарно-техническое прочее и его части из алюминия
Код ОКС	Наименование
91.140.70	Санитарно-техническое оборудование

На основе полученных данных на этапе идентификации проводили поиск действующих стандартов, результаты на санитарно-технические изделия представлены в таблице 2 [4,5].

Таблица 2 – Действующие стандарты на санитарно-технические изделия

№	Стандарты на санитарно-технические изделия
1	ГОСТ 18297-96 «Приборы санитарно-технические чугунные эмалированные. Технические условия»
2	ГОСТ 23695-2016 «Приборы санитарно-технические стальные эмалированные. Технические условия»

Стандарты на санитарно-техническую продукцию из композитного пластика в национальной системе стандартизации отсутствуют. Однако в Российской Федерации действует технический комитет по стандартизации 497 «Композиты, конструкции и изделия из них» (ТК 497), который участвует в подготовке предложений о формировании государственной политики Российской Федерации в сфере стандартизации и разрабатывает документы национальной системы стандартизации и их экспертизы.

ТК 497 создан в 2013 году в целях системного решения проблем и комплексного развития отрасли производства композитных материалов, конструкций и изделий из них. Структура ТК 497 включает шесть подкомитетов (ПК): ПК 1 «Исходные компоненты для производства композитов, конструкций и изделий из них, методы их испытаний, словари», ПК 2 «Композиты с полимерной матрицей, конструкции и изделия из них, методы их испытаний, словари», ПК 3 «Композиты с металлической матрицей, конструкции и изделия из них, методы их испытаний, словари», ПК 4 «Композиты с керамической матрицей, конструкции и изделия из

них, методы их испытаний, словари», ПК 5 «Композиты с углеродной матрицей, конструкции и изделия из них, методы их испытаний, словари», ПК 6 «Композиты текстильные и геосинтетические материалы и изделия строительного назначения, методы их испытаний, словари», членами ТК являются около 18 организаций [6].

Необходимость развития композитной отрасли определена на государственном уровне решением Совета по модернизации экономики и инновационному развитию России от 24 октября 2012 г. при Президенте Российской Федерации и Распоряжением Правительства Российской Федерации от 24 июля 2013 г. № 1307-р «Об утверждении Плана мероприятий «Развитие отрасли производства композитных материалов» Для реализации государственной задачи развития отрасли была разработана и реализована государственная программа «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», утвержденная Постановлением Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 г. № 328. Целью программы является создание и развитие современной и конкурентоспособной отрасли промышленности, обеспечивающей модернизацию и переход экономики на инновационный путь развития, поддержание экономического роста и диверсификацию экспортного потенциала России [7,8].

В рамках данной программы ТК 497 разработал ряд стандартов, количество действующих стандартов, разделенных по аспектам стандартизации и году принятия, представлены на рисунках 1 и 2

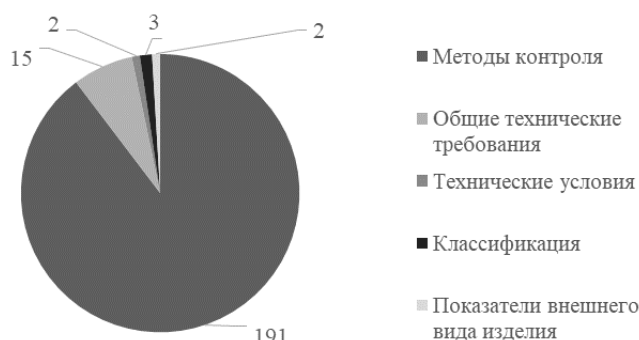


Рис. 1. Количество стандартов с различными аспектами стандартизации

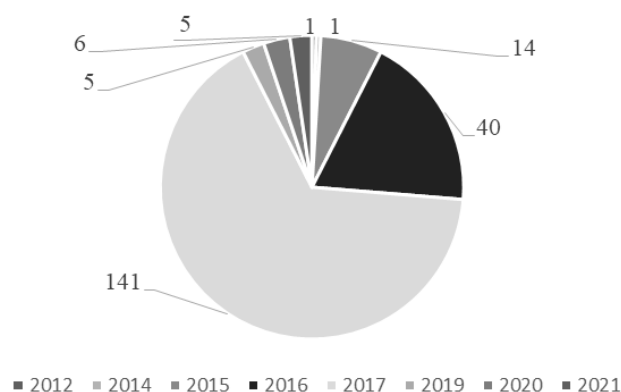


Рис. 2. Количество стандартов по году принятия

Количество стандартов, находящихся на стадии проекта, разделённых по уровню стандартизации представлены на рисунке 3.



Рис.3. Количество стандартов, находящихся на стадии проекта

Стандарты, разработанные ТК 497, устанавливают требования к продукции из композитов, исходным компонентам и полуфабрикатам для производства композитов и методы их испытаний. Однако стандартов на материал акрилонитрилбутадиенстирол-полиметилметакрилат (АБС-ПММА) в настоящее время не разработано.

В связи с этим производители оформляют на свои инновационные разработки технические условия (ТУ) и стандарты организации (СТО), в которых устанавливают нормы и требования к продукции, а также к внутренним техническим процессам компании. На сегодняшний день ООО «Тритон» совместно с ФГБУ «Институт стандартизации» разрабатывают СТО «Ванны и душевые поддоны из композитного пластика» на материал АБС-ПММА.

Следует отметить, что Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандартом) в настоящее время задано направление: привлечение разработчиков-производителей для совместной работы в целях разработки национальных стандартов на основе внутренних документов организаций.

Заключение

Отсутствие полноценной нормативной базы на любой вид продукции приводит к появлению на рынке продукции не только низкого качества, но и часто небезопасной для конечных потребителей, а выпуск на рынок некачественной или небезопасной продукции в случае с композитами и изделиями из них может привести не к дискредитации отдельного недобросовестного производителя, а к дискредитации композитной отрасли в целом и композитов как надежных, безопасных и эффективных материалов.

Развитие эффективной рыночной экономики приводит российские предприятия к пониманию того, что дальнейшее укрепление их конкурентоспособности на внешнем и внутреннем рынках зависит, в первую очередь, от качества продукции и услуг и непрерывного улучшения работы всей организации. Чтобы добиться высокого качества во всех аспектах, все предприятия,

работающие в области изделий санитарно-технического назначения, должны относиться к непрерывному улучшению качества как к естественному и необходимому процессу.

Решить проблему недостаточности нормативного обеспечения производства исследуемой продукции можно путем оперативной разработки стандартов, содержащих всю необходимую информацию, которая требуется производителям санитарно-технических изделий из композитных материалов [9].

Список литературы

1. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
2. О стандартизации в Российской Федерации от 24 июня 2015 г. № 162-ФЗ // URL: <https://docs.cntd.ru/document/420284277> (Дата обращения: 15.03.2023).
3. Баулин, И. С. Термоформование композитных листов на основе АБС-пластика с высоким глянецом поверхности / И. С. Баулин, В. В. Яценко, О. М. Касперович // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – № 4(151). – С. 145-149.
4. ГОСТ 18297-96. Межгосударственный стандарт. Приборы санитарно-технические чугунные эмалированные. Технические условия [Текст]. – Введ. 1997-11-01. - М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.
5. ГОСТ 23695-2016. Межгосударственный стандарт. Приборы санитарно-технические стальные эмалированные. Технические условия [Текст]. – Введ. 2017-04-01. - М.: Стандартинформ, 2019.
6. Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25.04.2017 г. № 854 «Об организации деятельности технического комитета по стандартизации "Композиты, конструкции и изделия из них" // URL: <https://docs.cntd.ru/document/456062351> (Дата обращения: 15.03.2023).
7. Распоряжение Правительства РФ от 24 июля 2013 г. № 1307-р «Об утверждении Плана мероприятий «Развитие отрасли производства композитных материалов» // URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_149996/f62ee45faefd8e2a11d6d88941ac66824f848bc2/ (Дата обращения: 15.03.2023).
8. Постановление Правительства РФ от 15.04.2014 г. № 328 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации "Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности" // URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_162176/ (Дата обращения: 15.03.2023).
9. Шалаев, А. П. Росстандарт: ключевая цель - способствовать достижению технологического суверенитета / А. П. Шалаев, Н. Быкова // Стандарты и качество. – 2022. – № 10. – С. 6-11.

УДК 006.05

Невмятуллина Х.А., Давыдов Н.В., Ермишкина И.С., Марциохо А.И.

Разработка стандарта организации на методы испытаний супергидрофобных антиобледенительных покрытий

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; studstandart@mail.ru;

Давыдов Никита Витальевич – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ермишкина Ирина Сергеевна – студентка 4-го курса обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Марциохо Анна Ивановна - студентка 4-го курса обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены основные свойства антиобледенительных супергидрофобных покрытий, область их применения. Показано, что контроль качества данных покрытий является актуальной проблемой, так как на данный момент нет соответствующих общедоступных нормативных документов. Сформирована номенклатура показателей для оценки свойств. Предложен проект стандарта организации методы испытаний супергидрофобных антиобледенительных покрытий.

Ключевые слова: антиобледенительные супергидрофобные покрытия, стандарт организации, намерзание, тормозные передачи, коррозия.

Development of an organization standard for test methods for superhydrophobic anti-icing coatings

Davydov N.V.¹, Ermishkina I.S.¹, Marciokho A.I.¹, Nevmyatullina Kh.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the main properties of anti-icing superhydrophobic coatings, their scope of application. It is shown that quality control of these coatings is an urgent problem, since at the moment there are no relevant publicly available regulatory documents. A nomenclature of indicators for evaluating properties has been formed. A draft standard for the organization of testing methods for superhydrophobic de-icing coatings is proposed.

Key words: anti-icing superhydrophobic coatings, organization standard, freezing, brake gears, corrosion.

Введение

Разработка антиобледенительных и супергидрофобных покрытий является актуальной темой в промышленности, поскольку эти типы покрытий могут найти применение в различных областях. Наиболее они часто используются в строительстве (защита от коррозии при высокой влажности воздуха), в электроэнергетике для снижения затрат при транспортировке энергии, а также для повышения эффективности систем оборотного водоснабжения (СОВС) в условиях низких температур (для повышения энергоэффективности генерирующих производств). Данные покрытия также применяются для снижения образования и накопления льда на поверхностях конструктивных элементов и аппаратуры летательной техники.

Экспериментальная часть

В статье С. Г. Степаненко и А. В. Колесникова «Использование антиобледенительной жидкости при эксплуатации тягового подвижного состава» были

приведены замеры высоты угольных вставок как на обработанных токоприемниках (ТП), так и на необработанных. Данные о замерах приведены ниже в таблице 1.

При анализе результатов замеров можно сделать вывод, что износ угольных вставок больше на необработанных полозах. Так, если на обработанных полозах средний износ угольных вставок составил 1,37 мм, то на необработанных полозах токоприемников средний износ составил 2,37 мм [1]. Таким образом, качественное антиобледенительное супергидрофобное покрытие позволяет увеличить срок службы угольных вставок и металлокерамических накладок полозов токоприемников.

Если контроль внешнего вида покрытий может быть произведён визуальным осмотром, то исследования физических, физико-механических, электрических и других свойств более сложны и требуют применения специальных методик и оборудования [2].

Таблица 1. Замеры высоты угольных вставок

Дата	Высота вставки, мм				Износ вставки ТП (обр./необр.), мм
	обработ. ТП при отправлении	необработ. ТП при отправлении	обработ. ТП при прибытии	необработ. ТП при прибытии	
23.03	28	23	27	20	1/3
20.03	28	26	27	24	1/2
23.03	25	30	24	27	1/3
26.03	27	29	24	25	3/4
24.03	28	26	26	22	2/4
28.03	28	26	28	26	0/0
20.02	26	26	24	24	2/2
22.02	29	29	28	28	1/1

Для контроля качества покрытий необходима нормативно-техническая документация, которая будет являться документом по стандартизации. В соответствии с федеральным законом № 162 такими документами могут быть: технические условия (ТУ), государственные стандарты, стандарты предприятий, стандарты научно-технических, инженерных обществ и общественных объединений, стандарты организаций (СТО), и другие.

На данный момент в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева разрабатывается покрытие с требуемыми характеристиками, а также техническая документация к нему, такие как ТУ, стандарт организации на методы испытаний супергидрофобных антиобледенительных покрытий.

Стандарт организации – документ по стандартизации, устанавливающий требования к процессам, услугам, продукции. СТО на методы испытаний супергидрофобных антиобледенительных покрытий – документ, нормирующий требования к проведению испытаний, условиям испытаний и методике.

Стандарт организации разрабатывается в соответствии с ГОСТ Р 1.4-2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций».

Стандарт организации может разрабатываться на полученные в результате научных исследований принципиально новые виды продукции, процессы, услуги, методы испытаний, в том числе на нетрадиционные технологии, принципы организации и управления производством и другими видами деятельности, а также с целью распространения и использования результатов фундаментальных и прикладных исследований, полученных в различных областях знаний и сферах профессиональных интересов [3].

Актуальность разработки стандарта организации для данного типа покрытий заключается в том, что сейчас не существует общедоступных нормативных документов для нормирования показателей и методов испытаний антиобледенительных супергидрофобных покрытий.

Стандарт организации состоит из следующих разделов:

- Область применения;

- Цель и задачи испытаний;
 - Общие положения;
 - Общие требования к условиям, обеспечению и проведению испытаний;
 - Метрологическое и материально-техническое обеспечение испытаний;
 - Определяемые показатели;
 - Методы контроля и испытаний;
 - Порядок обработки и оформления результатов испытаний. Отчетность.

Раздел «Методы контроля и испытаний» включают в себя следующие методики:

- метод определения краевого угла смачивания;
 - метод определения коррозионной стойкости;
 - метод определения защитной способности покрытия;
 - метод определения устойчивости к истиранию;
 - метод оценки антиобледенительного свойства.

Краевой угол смачивания воды определяется с помощью гониометра по следующей методике:

- 1) Подготовка образца: образец должен быть очищен от загрязнений и расположен горизонтально;
- 2) Нанесение капли: капля наносится с помощью шприца;
- 3) Измерение угла контакта: измерение проводится с помощью гониометра и программного обеспечения DropShape.

Испытания на коррозионная стойкость проводятся по ГОСТ 28207 – 89.

Защитная способность определяется по методике в соответствии с ГОСТ 9.401–91.

Устойчивость к истиранию определяется на абразиметре, после истирания измеряется краевой угол смачивания. Угол смачивания должен быть выше, чем у подложки, на которую было нанесено покрытие.

Антиобледенительное свойство определяется по методу нормального отрыва с помощью адгезиометра. Метод основан на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения грибка ото льда.

Разработанный стандарт возможно использовать для определения номенклатуры показателей качества этих покрытий, а также для контроля их количественных значений.

Все покрытия имеют следующую номенклатуру показателей качества:

- прочность сцепления с основой;
- когезионная прочность;
- пористость; равномерная толщина;
- уровень остаточных напряжений;
- однородность структуры и свойств [4].

В случае с антиобледенительными супергидрофобными покрытиями в номенклатуру включаются следующие показатели: антиобледенительное свойство, угол смачивания, коррозионная стойкость, защитную способность покрытия и устойчивость к истиранию. Наиболее важные из них: угол смачивания, коррозионная стойкость, защитную способность покрытия, устойчивость к истиранию. Разрабатываемый стандарт организации должен включать в себя методики испытаний требуемых значений основных показателей качества, а также ссылки на действующие стандарты, нормирующие методики испытаний (измерений) этих показателей.

Заключение

В стандарте организации описаны методы испытаний на вышеперечисленные показатели качества, описаны методики или даны ссылки на государственные стандарты, которые регламентируют методы испытаний. Новизна разрабатываемого документа заключается в том, что некоторые методы испытаний не регламентируются никакими нормативными документами и для утверждения стандарта организации требуется верификация методик.

Список литературы

1. Степаненко Сергей Геннадьевич, Колесников Алексей Валентинович Использование

антиобледенительной жидкости при эксплуатации тягового подвижного состава // БРНИ. 2015. №3-4 (16-17). URL:

<https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-antiobledenitelnoy-zhidkosti-pri-ekspluatatsii-tyagovogo-podvizhnogo-sostava> (дата обращения: 14.03.2023).

2. Методы контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие, А.А. Абрашов; Н.С. Григорян; Т.А. Ваграмян; К.Н. Смирнов, – Изд. 2-е, перераб. И доп. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 268 с.

3. ГОСТ Р 1.4–2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения. – М.: Стандартинформ, 2020. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200038434> (дата обращения: 08.03.2023).

4. Маркова В.А., Крестинин В.И. Общие принципы управления качеством газопламенных покрытий при ремонте деталей // Системы. Методы. Технологии. – 2016. – № 2. – С. 79–83

5. ГОСТ 28207-89 Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов. Часть 2. Испытания. // Стандартинформ, 2021. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200038434> (дата обращения: 19.03).

6. ГОСТ 9.401-91 Единая система защиты от коррозии и старения ПOKPЫTИЯ ЛAKOKPACOЧHЫE Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов // Стандартинформ 2021 URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200038434> (дата обращения: 19.03).

УДК 006.05

Невмятуллина Х.А., Графушин Р.В., Журавлёва А.Д.

Разработка проекта национального стандарта «Требования к экспертам и специалистам. Специалист по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий»

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; studstandart@mail.ru;

Графушин Роман Владимирович – старший преподаватель кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Журавлёва Алёна Дмитриевна – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

Требования к сотрудникам по тестированию электрохимических и конверсионных покрытий высоки, но не регламентированы стандартами. Разработка проекта национального стандарта, предъявляющего единые требования к специалистам и экспертам по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий будет способствовать росту уровня проводимых испытаний, и как следствие, повышению безопасности продукции и надежности изделий. В статье рассмотрен процесс формирования информационного обеспечения, предложенного проекта стандарта.

Ключевые слова: проект национального стандарта, электрохимические и конверсионные покрытия, методы контроля и испытаний, компетенции специалистов и экспертов

Development of the draft national standard "Requirements for experts and specialists. Specialist in methods of control and testing of electrochemical and conversion coatings"

Nevmyatullina K.A., Grafushin R.V., Zhuravlyova A.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The requirements for employees to test electrochemical and conversion coatings are high, but not regulated by standards. The development of a draft national standard that imposes uniform requirements on specialists and experts in the methods of control and testing of electrochemical and conversion coatings will contribute to the growth of the level of tests carried out, and as a result, increase product safety and product reliability. The article discusses the process of creating information support for the proposed draft standard.

Keywords: draft national standard, electrochemical and conversion coatings, methods of control and testing, competence of specialists and experts.

Электрохимические и конверсионные покрытия используются во многих отраслях промышленности для защиты от коррозии и придания специальных свойств изделиям. Современный уровень развития техники, в том числе требования к надежности оборудования при увеличении нагрузок на него, необходимость в защите металлических изделий в агрессивных средах предъявляют всё новые требования, как к свойствам покрытий, так и к технологиям их нанесения [1]. В связи с этим важное значение приобретает наличие высококвалифицированных и компетентных сотрудников по тестированию покрытий.

Требования действующих международных стандартов устанавливают методы подготовки, нанесения, контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий. Однако, конкретных требований к квалификации и компетентности персонала, реализующего эти функции, как на производстве, так и при контрольно-надзорных мероприятиях, нет.

Разработка проекта документа позволит стандартизировать и четко регламентировать требования к квалификации и компетентности специалистов по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий, что

позволит производителям, поставщикам, органам надзора производить отбор и оценку персонала соответствующего уровня по единым правилам. Последнее, в свою очередь, будет способствовать повышению качества и безопасности продукции на производстве и надежности изделий на территории Российской Федерации и ввозимой на ее территорию.

Процедура разработки и утверждения национального стандарта долгий процесс, включающий в себя множество этапов таких, как: оформление пояснительной записки к предлагаемому документу; разработка первой редакции проекта национального стандарта; публичное обсуждение первой редакции проекта национального стандарта, подготовка сводки отзывов на нее; подготовка окончательной редакции проекта национального стандарта, проведение ее экспертизы и нормоконтроля; подготовка к утверждению, утверждение национального стандарта; регистрация утвержденного стандарта; опубликование национального стандарта [2].

Создание информационного обеспечения проекта национального стандарта было предложено рассмотреть, в качестве бизнес-процесса, для реализации которого определены исходные данные, постоянные и переменные ресурсы (Таблица 1).

Таблица 1. Информационное обеспечение проекта национального стандарта

Наименование источника	Значение (влияние)
Исходные данные	
ГОСТ Р 1.2-2020 «Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок и отмены»	Установленные в этом стандарте правила разработки и утверждения национальных стандартов РФ, проведения работ по их обновлению (внесению изменений или пересмотру) и внесению поправок, а также правила отмены национальных стандартов будут использованы в качестве шаблона для разработки окончательной редакции проекта национального стандарта для экспертов и специалистов.
ГОСТ Р 1.5-2012 «Правила построения, изложения, оформления и обозначения»	Установленные в этом стандарте правила построения, изложения и оформления будут использованы в качестве шаблона для разработки окончательной редакции проекта национального стандарта для экспертов и специалистов.
Постоянные ресурсы	
ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электрохимических или химических процессов»	Область применения данного ИТС по НДТ войдет в основу предназначения национального стандарта для экспертов и специалистов по методам контроля и испытаниям электрохимических и конверсионных покрытий.
Профессиональный стандарт: 40.055 Специалист по системам защитных покрытий поверхности зданий и сооружений опасных производственных объектов Профессиональный стандарт: 40.022 Специалист по электрохимической защите от коррозии линейных сооружений и объектов Профессиональный стандарт: 40.136 Специалист в области разработки, сопровождения и интеграции технологических процессов и производств в области материаловедения и технологии материалов	В качестве возможных трудовых функций будут рассмотрены «Экспертиза противокоррозионных систем защитных покрытий» и «Руководство работами по очистке, подготовке поверхности и нанесению противокоррозионных систем защитных покрытий», в которых: - выбраны подходящие знания для последующего разделения на 3 категории (системные, базовые и прикладные) - определены необходимые умения в области защиты от коррозии, подготовки и нанесения покрытий с обеспечением последующего контроля - отобраны соответствующие навыки на основе анализа трудовых функций - систематизированы особые условия допуска к работе, в которых отражены требования к образованию/обучению, и требования к опыту практической работы
ГОСТ Р 58971-2020 «Требования к экспертам и специалистам. Специалист по метрологическому обеспечению производственной деятельности»	В результате сравнения с аналогичным стандартом (ГОСТ Р 58971-2020): - будет определена область применения будущего стандарта, а именно распространение и установление общих требований - будет рассмотрена и применена нормативная ссылка, определяющая общие требования к органам, проводившим сертификацию персонала - будет учтена структура стандарта - будут выделены личные качества, которые смогли бы обеспечить эффективную деятельность специалиста по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий
ГОСТ Р 58182-2018 «Требования к экспертам и специалистам. Нормоконтролер технической документации»	На основе анализа аналогичного национального стандарта (ГОСТ Р 58182-2018): - будет учтена структура данного документа, а именно п. 5, в которых указаны системные, базовые и прикладные знания, умения, навыки, личные качества, обязательства, особые условия допуска к работе - будут выделены личные качества, обеспечивающие эффективную деятельность специалиста по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий для гальванического предприятия - будет предложена оценка квалификации и компетентности (аттестация) специалиста, не носящая обязательный характер
Переменные ресурсы	
Библиотека компетенций	Профилирование должности специалиста по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий на основе библиотеки компетенций

В качестве поэтапного поиска решений для бизнес-процесса была предложена IDEF0-диаграмма, в основе которой лежит процессный подход, представленный PDCA-циклом управления (цикл Деминга). Цикл включает четыре последовательно повторяющихся шага: планирование процесса (Plan), выполнение процесса (Do), анализ показателей эффективности (Check), корректировка процесса (Act).

Базовые требования процессного подхода к управлению изложены в стандартах серии ISO 9000:2015.

Процедура формирования IDEF0-диаграммы включает в себя формирование контекстной

диаграммы бизнес-процесса, в которой указаны все внешние воздействия на бизнес-процесс, а также его исходные данные и цели (рис. 1).

Следующим этапом построения IDEF0-диаграммы является определение функций, описывающих процесс. Впоследствии для каждой функции найдены входы (→), выходы (→), ресурсы (↑) и управляющие воздействия (↓). Также в модель процесса включены обратные связи, соответствующие процедуре корректировки исходных данных по результатам наблюдений (рис. 2).

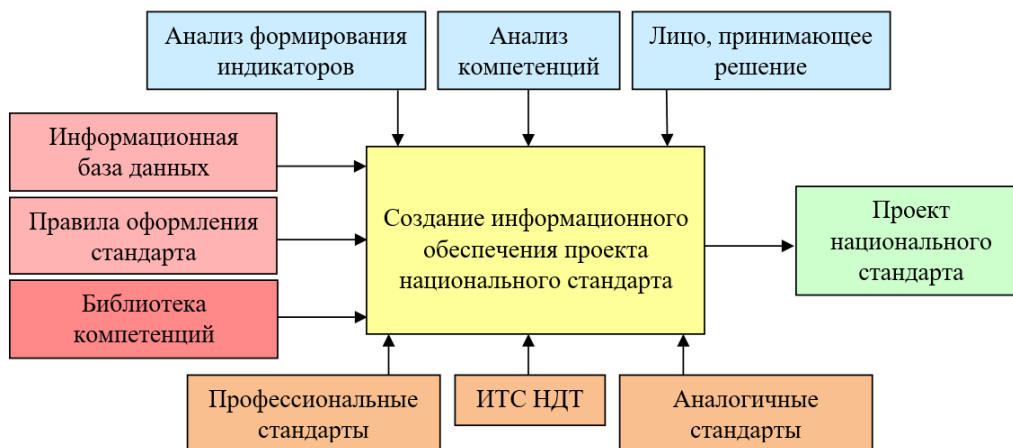


Рис. 1. Контекстная диаграмма

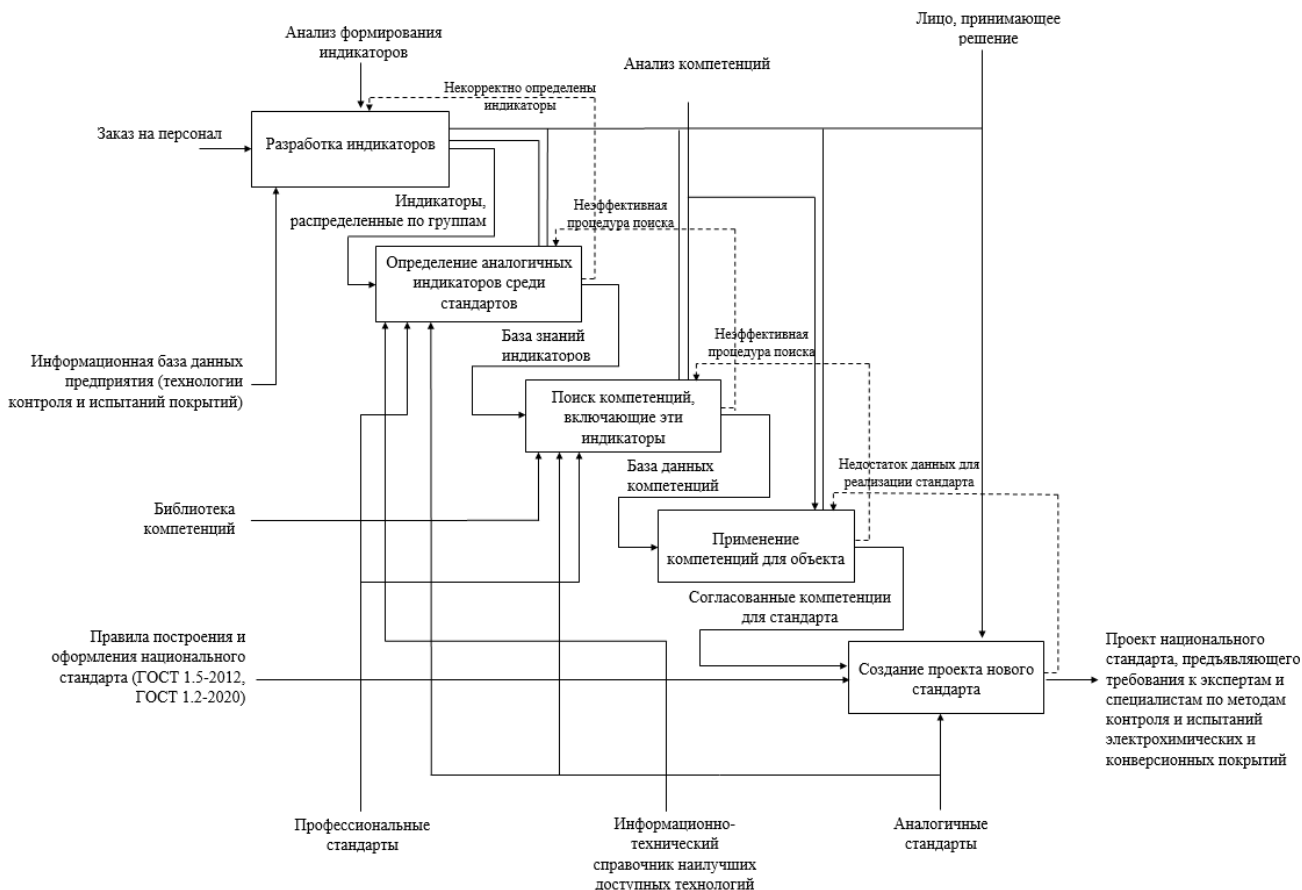


Рис. 2. IDEF0-диаграмма создания информационного обеспечения проекта национального стандарта

В результате реализации бизнес-процесса в соответствии с требованиями стандартов на правила разработки проекта национального стандарта были предложены следующие разделы и структурные элементы:

- титульный лист;
- содержание;
- введение;
- область применения;
- нормативные ссылки;
- термины и определения;
- требования к специалистам по методам контроля и испытаний гальванических (электрохимических и конверсионных) покрытий;
- оценка квалификации и компетентности специалистов по методам контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий;
- библиография [3].

Разработка и внедрение предложенного проекта национального стандарта позволит обеспечить комплексность и системность документов по стандартизации, устанавливающих требования к персоналу, его обучению и сертификации, а также формировать эффективную кадровую политику работодателям, в том числе обучение, повышение

квалификации, в свою очередь работникам – выстраивать профессиональную карьеру.

Список литературы

1. Методы контроля и испытаний электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие, А.А. Абрашов; Н.С. Григорян; Т.А. Ваграмян; К.Н. Смирнов, – Изд. 2-е, перераб. И доп. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 268 с.
2. ГОСТ Р 1.2-2020 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок и отмены. – М.: Стандартинформ, 2020. [Электронный ресурс] сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200174018?section=status> (дата обращения: 05.03.2023).
3. ГОСТ Р 1.5-2012 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения (с Изменением N 1, с Поправками) – М.: Стандартинформ, 2016. [Электронный ресурс] сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200101156?section=status> (дата обращения: 05.03.2023).

УДК 006.057

Невмятуллина Х.А., Зоткина В.А., Бондаренко Д.А.

Актуализация стандарта 9.014-78 «Единая система защиты от коррозии и старения. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования.»

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; почта studstandart@mail.ru;

Зоткина Виктория Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Бондаренко Дмитрий Андреевич – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047 Москва, Миусская пл., 9, тел.: +7 495 495 1269

Временная защита металлов – важнейшая составляющая комплекса мероприятий по борьбе с атмосферной коррозией. Межоперационная защита, обеспечение сохранности изделий на период их транспортировки и/или хранения входит в круг приоритетных задач предприятий большинства металлоемких отраслей промышленности. Эффективность мероприятий по временной защите определяет надежность и функциональные характеристики широкого ассортимента металлических изделий. В этой связи нормативные документы, регламентирующие применение средств временной защиты, имеют важное значение. Данная работа посвящена процессу актуализации ГОСТ 9.014-78, который в настоящий момент определяет требования к временной защите металлоизделий и последняя (6-ая) редакция которого заметно устарела.

Ключевые слова: актуализация стандарта, временная противокоррозионная защита, металлоизделия

Updating of standard 9.014-78 "A unified system of protection against corrosion and aging. Temporary anticorrosive protection of products. General requirements."

Nevmyatullina Hadiya Abdrakhmanovna, Candidate of Technical Sciences, Docent at the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, mail studstandart@mail.ru;

Zotkina Victoria Andreevna, student first-year master of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection;

Bondarenko Dmitry Andreevich, student first-year master of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
125047 Russian Federation, Moscow, Miusskaya sq., 9, phone: +7 495 495 1269

Temporary protection of metals is the most important component of a set of measures to combat atmospheric corrosion. Interoperative protection, ensuring the safety of products for the period of their transportation and/or storage is among the priority tasks of enterprises in most metal-intensive industries. The effectiveness of temporary protection measures determines the reliability and functional characteristics of a wide range of metal products. In this regard, regulatory documents regulating the use of temporary protection are important. This work is devoted to the process of updating GOST 9.014-78, which currently defines the requirements for temporary protection of metal products and the latest (6th) edition of which is noticeably outdated.

Keywords: updating of the standard, temporary anticorrosive protection, metal products.

Введение

Межгосударственный стандарт 9.014-78 «Единая система защиты от коррозии и старения. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования.» распространяется на все виды изделий по ГОСТ 2.101 и металлические полуфабрикаты и устанавливает общие требования к выбору средств временной противокоррозионной защиты и консервации изделий на период их хранения и транспортирования. Настоящий стандарт был введен 1 января 1980 года Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам взамен ГОСТ 13169-69. Последнее (6-е) изменение в стандарте было принято в 2003 году [1]. Данная редакция заметно устарела, учитывая, что в стандарте регламентируется использование разработок 50-и и 60-и летней давности, а некоторые нормативно-технические документы, на которые ссылается

стандарт, в настоящий момент неактуальны. Главная проблема заключается в том, что стандарт, введенный 43 года назад, больше не удовлетворяет современным технологическим и экологическим требованиям, а также не учитывает возможность использования в промышленности новых эффективных препаратов и методов противокоррозионной защиты. Кроме того, в стандарте представлены средства защиты от коррозии импортного производства, что в настоящее время является неприемлемым, особенно для продукции оборонно-промышленного комплекса. В связи с тем, что вносить изменения в рассматриваемый стандарт больше не представляется возможным, возникает необходимость создания проекта нового стандарта взамен устаревшего.

В настоящее время Российским химико-технологическим университетом имени Д.И. Менделеева и Институтом физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук разрабатывается проект национального стандарта ГОСТ Р «Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования». Основное назначение данного проекта стандарта – стандартизация и четкая регламентация требований к временной защите, что позволит производителям и поставщикам металлоизделий производить рациональный подбор современных средств их защиты на период транспортировки и хранения.

Теоретическая часть

Разработку национальных стандартов Российской Федерации осуществляют для достижения целей стандартизации, решения задач и в соответствии с принципами стандартизации, которые установлены в статьях 3 и 4 федерального закона N 162-ФЗ "О стандартизации в Российской Федерации" [2].

Последовательность разработки и утверждения проекта национального стандарта представлена в таблице 1.

Таблица 1. Последовательность разработки и утверждения национального стандарта

Этап		Ответственный
1 Разработка	1.1 Организация разработки	Разработчик
	1.2 Разработка первой редакции	Разработчик
	1.3 Отправка в секретариат ТК на публичное обсуждение	Разработчик
2 Публичное обсуждение	2.1 Размещение уведомления о разработке проекта национального стандарта, рассылка проекта членам ТК	Секретариат ТК, ФОИВ в сфере стандартизации
	2.2 Рассмотрение проекта и составление отзывов	Члены ТК, заинтересованные лица
	2.3 Завершение публичного обсуждения	Секретариат ТК, ФОИВ в сфере стандартизации
3 Доработка	3.1 Редактирование проекта в соответствии с отзывами	Разработчик
	3.2 При необходимости рассмотрение второй и последующих редакций	Разработчик, члены ТК
	3.3 Подготовка окончательной редакции	Разработчик
4 Экспертиза	4.1 Экспертиза проекта	Члены ТК
	4.2 Составление экспертного заключения и мотивированного предложения по результатам экспертизы	Секретариат ТК
	4.3 Достижение консенсуса	ТК
5 Подготовка к утверждению, утверждение	5.1 Нормоконтроль	Разработчик, уполномоченная организация
	5.2 Отправка комплекта документов в ФОИВ в сфере стандартизации	Секретариат ТК
	5.3 Принятие решения об утверждении	ФОИВ в сфере стандартизации
	5.4 Регистрация	ФОИВ в сфере стандартизации
	5.5 Опубликование	ФОИВ в сфере стандартизации

Требования и правила, устанавливаемые в национальном стандарте, должны основываться на современных достижениях науки, техники, технологий, относящихся к данному объекту и/или аспекту стандартизации, и учитывать условия использования продукции, выполнения работ или оказания услуг (если на них распространяется данный стандарт).

Разработку национальных стандартов осуществляют на основе применения международных стандартов, а также с учетом применения региональных, в том числе межгосударственных, стандартов, а также стандартов иностранных

государств и сводов правил иностранных государств в соответствии с ГОСТ Р 1.7 в случае, если такое применение возможно и соответствует экономическим, техническим, технологическим, климатическим и географическим особенностям Российской Федерации [3].

Практическая часть

Последовательность разработки и утверждения проекта национального стандарта ГОСТ Р «Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования» соответствует требованиям ГОСТ Р 1.2–2020. Для организации разработки

соответствующая тема должна быть включена в Программу национальной стандартизации, формируемую по ГОСТ Р 1.14, в соответствии с областью деятельности, на текущий год [3]. Проект национального стандарта включен в перспективную программу работы ТК 214.

На данный момент готовятся первая редакция проекта национального стандарта и пояснительная записка к нему в срок, установленный Программой национальной стандартизации. Пояснительная записка к проекту содержит следующие разделы:

- основание для разработки стандарта;
- краткая характеристика объекта и аспекта стандартизации;
- обоснование целесообразности разработки стандарта;
- сведения о соответствии проекта национального стандарта, федеральным законам, техническим регламентам и иным нормативным правовым актам Российской Федерации, которые содержат требования к объекту и/или аспекту стандартизации;
- сведения о взаимосвязи проекта национального стандарта с проектами или действующими в Российской Федерации другими национальными и межгосударственными стандартами, сводами правил [4];
- перечень исходных документов и другие источники информации, использованные при разработке стандарта;
- источник финансирования;
- срок представления проекта в Росстандарт для утверждения национального стандарта;
- сведения о разработчиках стандарта.

При подготовке проекта национального стандарта учтены требования ГОСТ Р 1.2–2020 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки» и ГОСТ Р 1.5–2012 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения». Так как структура ГОСТ 9.014-78 привычна для пользователей и нареканий не вызывает [5], новый проект стандарта содержит те же разделы и структурные элементы:

- информационные данные;
- общие положения;
- группы изделий;
- условия хранения и транспортирования;

- подготовка поверхности;
- варианты временной противокоррозионной защиты и методы консервации;
- упаковка;
- сроки временной противокоррозионной защиты изделий без переконсервации;
- расконсервация;
- переконсервация;
- требования безопасности;
- требования к защите окружающей среды;
- приложения.

Заключение

Проект национального стандарта ГОСТ Р «Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования» предназначен для использования организациями, осуществляющими производство, транспортировку и хранение металлоизделий различного назначения. Стандарт будет способствовать повышению качества продукции при производстве и надежности изделий.

Список использованных источников

1. ГОСТ 9.014-78. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования (С Изменениями N 1-6). — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004940> (дата обращения 08.03.2023)
2. Федеральный закон от 29 июня 2015 г. N 162-ФЗ "О стандартизации в Российской Федерации". — URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_181810/ (дата обращения 08.03.2023)
3. ГОСТ Р 1.2-2020. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок и отмены. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200174018> (дата обращения 08.03.2023)
4. ГОСТ Р 1.7-2014. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила оформления и обозначения при разработке на основе применения международных стандартов. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200116040> (дата обращения 08.03.2023)
5. ГОСТ Р 1.5–2012. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200101156> (дата обращения 08.03.2023)

УДК 006.015.9

Иголина И.Н., Солод Л.А., Моисеев Н.А.

Смарт стандарты - шаг в цифровое будущее химической отрасли

Иголина Ирина Николаевна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; igoninain@mail.ru.

Солод Л.А. – студент;

Моисеев Н.А. – студент.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено современное состояние работ в области стандартизации химической промышленности в эпоху Индустрии 4.0. Дано представление о смарт-стандартах, приведены примеры их разработок в разных отраслях промышленности. Отмечена необходимость перехода на смарт-стандарты в химической промышленности для реализации концепции Индустрии 4.0.

Ключевые слова: смарт-стандарты, индустрия 4.0, химическая отрасль, цифровизация, машиночитаемые стандарты, единая система защиты от коррозии и старения.

Smart standards - a step into the digital future of the chemical industry

Igonina I.N., Solod L.A., Moiseev N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the current state of work in the field of standardization of the chemical industry in the era of Industry 4.0. An idea of smart standards is given, examples of their development in various industries are given. The necessity of switching to smart standards in the chemical industry for the implementation of the Industry 4.0 concept was noted.

Key words: smart standards, industry 4.0, chemical industry, digitalization, machine-readable standards, unified corrosion and aging protection system.

Введение

Такие слова, как «Цифровая трансформация», «Индустрия 4.0», «Цифровизация производств» с недавних пор начали присутствовать в нашей жизни, но мало кто связывал их со стандартизацией, а конкретно с рабочим инструментом стандартизации – стандартом.

Недавние «ковидные» события, которые потрясли весь мир, доказали, что мы безо всяких скидок, живём в цифровую эпоху. Большой части игроков рынка пришлось адаптироваться в новой цифровой среде, появилась потребность в изучении новых для себя инструментов, в том числе стандартов нового формата.

Индустрия 4.0 (i4.0)

Индустрия 4.0 (i4.0) – термин, который в последние годы часто употребляют как в профессиональной сфере, так и в бытовых разговорах. Основной чертой данной индустрии заключается в цифровой трансформации всех отраслей экономики и дальнейшее углубление в цифровизацию отдельных деловых процессов, а также массовое внедрение в производство киберфизических систем (CPS), широкое использование промышленного интернета вещей (IIoT) и искусственного интеллекта (AI) [1].

Без перехода к ценностям i4.0 практически невозможно представить себе строительство будущего и обеспечение его технической безопасности. Неотъемлемой частью Индустрии 4.0 является SMART-стандарт, который свою очередь является новый типом цифровых стандартов.

Стратегическая консультативная группа ИСО/МЭК по машиночитаемым стандартам создала свою классификацию машиночитаемых стандартов (рис. 1).



Рис. 1.– Классификация ИСО/МЭК по машиночитаемым стандартам [2].

По данной ступенчатой классификации бумажным документам присваивается нулевой уровень развития, а SMART-стандартам определяется уже четвертый уровень, который гласит не просто о переносе некой информации с бумажного носителя на электронный, но и об изменении характера этой информации, а также способов ее использования.

SMART-стандарт

Вопрос об определении и создании первого в истории России SMART-стандарта решается на самом высоком уровне. Для этой цели при Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии «Росстандарт» в 2021 г.

был создан новый Проектный технический комитет «Умные (SMART) стандарты» (ПТК 711). Комитет возглавили АО «Кодекс» и Российский институт стандартизации (ФБГУ «РСТ»). На конец 2021 г. в ПТК 711 вошли 30 промышленных предприятий, отраслевых объединений, научных институций и ИТ-компаний.

Таким образом, потребители стандартов – предприниматели и промышленники, а также научное сообщество, занимаются этой задачей, пытаются разносторонне осмыслить, каким должен быть нормативный документ будущего.

Аббревиатура SMART расшифровывается как Standards Machine Applicable, Readable and Transferable – «стандарты, применимые для машин, читаемые машинами и передаваемые на машины». То есть это цифровые стандарты с некой совокупностью умных сервисов, которые имеют человекочитаемый компонент, но могут передаваться и пониматься машинами без его участия. Наиболее точное определение SMART-стандарта дали ученые:

SMART-стандарт – это электронный документ по стандартизации, содержащий нормативные требования к объектам стандартизации, который является объектом информационной системы документов по стандартизации и представляется в виде контейнера неструктурированных и структурированных данных.

Он позволяет посредством обработки программными средствами воспроизводить человекочитаемое содержание документа и сервисы по работе с содержанием, а также совокупность машиночитаемых и машинопонимаемых данных для передачи и обработки в различных информационных системах. Важно отметить, SMART-стандарт будущего – это не просто документ, а полноценная закодированная информационная система [1].

Понятия «оцифрованный» и «цифровой» стандарт

Важно понимать, оцифрованный документ или даже отдельный бизнес-процесс на предприятии, переведенный на «цифровые рельсы» – это еще не цифровизация. Безусловно, документ, попавший в компьютер, технически является цифровым. Однако цифровизация предполагает под собой определенный уровень зрелости цифрового документа.

Перед разработчиками SMART-стандартов стоит огромная задача: сделать так, чтобы в будущем инженер мог открыть этот документ-систему в удобной ему среде и увидеть всю совокупность данных, необходимых для реализации его задумки: и текстовый блок информации, и информационные модели, и требования на продукцию, связанные между собой, и высокофункциональные сервисы, позволяющие создавать объекты быстрее и качественнее.

Что же должно быть внутри «умного» документа? Какие на самом деле у него должны быть свойства? С 1 марта 2022 г. эксперты уже начали обсуждение первой версии предварительного национального стандарта «Умные (SMART) стандарты. Общие

положения». Это означает, что скоро российское бизнес-сообщество определится с принципами разработки SMART-стандартов, выработает требования к ним и начнет разработку первых стандартов такого вида.

Пока что, из определения SMART-стандарта следует, что его главной логической единицей является требование – именно к нему, а не ко всему документу в целом, должны быть привязаны дополнительные данные [1].

Такой подход совпадает с общемировыми тенденциями: на требования разделяют свои стандарты SAE International, AFNOR и другие организации по стандартизации. С другой стороны, этот же подход отвечает запросам российских пользователей стандартов.

В ответ на новую задачу рынка Консорциум «Кодекс» создал линейку программных решений под названием «Система управления требованиями» (СУТр «Техэксперт»), которая предназначена для чтения, создания, обсуждения и обогащения требований дополнительными данными. С помощью этой системы в будущем бизнес сможет выделять требования из необходимой ему документации и полномасштабно управлять ими, осуществлять экспорт их машинопонимаемых компонентов во внешние информационные и киберфизические системы.

Например, создавать реестры требований к продукции, а также онтологические модели (электронные структуры) изделий и базы требований для управления «цифровыми двойниками» на протяжении всего жизненного цикла изделия. Расширять области применения системы СУТр можно безгранично – в рамках потребностей и возможностей каждого предприятия.

Развитие технологии SMART-стандартов в будущем

Сегодня особый интерес к СУТр предъявляют специалисты из области строительства и машиностроения, но постепенно потребность управления требованиями будет расти и в других отраслях. Изначально при разработке подобной системы учитывался зарубежный опыт. В частности, IBM Rational DOORS и аналогичных систем. В российской практике СУТр «Техэксперт» пока что первый и единственный проект подобного масштаба [3].

Впрочем, системы СУТр – это одни из самых важных систем, которые могут выйти на новый уровень при использовании SMART-стандартов. SMART-стандарты открывают широкие возможности для ускорения, оптимизации и автоматизации применения нормативных требований. Но чтобы начать их широкое использование, требуется изменение как самой системы стандартизации, так и практик применения стандартов и других нормативных документов «на местах». Для развития таких технологий разработчики стандартов должны получить инструменты для обогащения документов машинопонимаемыми данными, а пользователи –

инструменты для корректного чтения и передачи этих данных во внешние системы: управления жизненным циклом продукции (PLM), автоматизированного проектирования (CAD), управления станками с ЧПУ (CAM) и многие другие. При этом интерфейсы систем для разработчика, распространителя и потребителя SMART-стандарта должны быть дружелюбными и

давать представление о машинопонимаемом содержимом без владения языками программирования. На (рис.2) приведен пример перевода текста пункта 4.3 СП 17.13330.2017 «Кровли» в машиночитаемый формат посредством программы для комплексного управления BIM проектами Autodesk Navisworks.

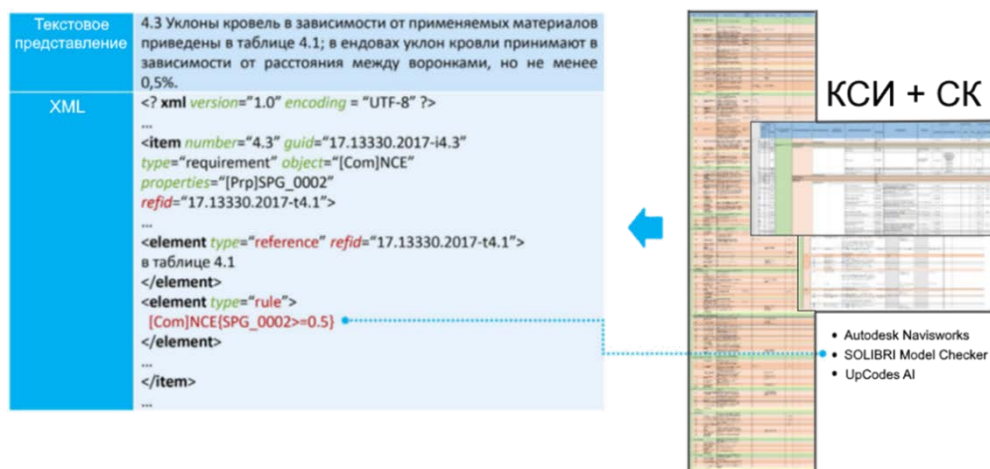


Рис.2. – Пример перевода текста пункта 4.3 СП 17.13330.2017 «Кровли» в машиночитаемый формат посредством программы для комплексного управления BIM проектами Autodesk Navisworks [3].

Также в пилотном проекте по созданию смарт-стандарта приняли участие железнодорожная, автомобилестроительная, судостроительная, атомная отрасли.

В химической отрасли в настоящий момент идет пересмотр стандартов Единой системы защиты от коррозии и старения. В 2022 году вступили в силу 6 стандартов ЕСЗКС. Однако, основная масса стандартов 62% разработана в 60- 90 годах прошлого века. В этом году Технический комитет ТК214 защита изделий и материалов от коррозии, старения и биоповреждений ведет разработку еще 5 стандартов:

1. ГОСТ Р ЕСЗКС. Покрытия защитные органические. Системы покрытий на основе композиций порошкового полиэтилена. Общие технические условия
2. «ГОСТ Р ЕСЗКС. Электрохимическая защита. Аноды установок электрохимической защиты от коррозии подземных металлических сооружений. Общие технические условия»
3. «ГОСТ Р ЕСЗКС. Электрохимическая защита. Протекторы магниевые для защиты металлических сооружений. Общие технические условия»
4. «ГОСТ Р ЕСЗКС. Электрохимическая защита. Станции катодной защиты. Общие технические условия»
5. «ГОСТ Р ЕСЗКС. Электрохимическая защита. Системы коррозионного мониторинга. Общие технические условия».

Заключение

Поскольку, химическая промышленность, является базовой, от нее зависят все остальные, начиная от сельского хозяйства и заканчивая высокотехнологичным производством микропроцессоров, разработка смарт-стандартов химической промышленности станет ключевым этапом цифровой трансформации химического комплекса в России и позволит спокойно смотреть в цифровое будущее отрасли.

Список литературы

1. Об организации деятельности проектного технического комитета по стандартизации "Умные (SMART) стандарты: приказ Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 06 июня 2021 г. № 1190 // М-н пром. и торг. Рос. Федерации. — 2021. — 2 с.
2. Умные (SMART) стандарты: возможности и перспективы [Электронный ресурс] // Техэксперт: цифровая платформа сети центров нормативной и технической документации. 2021. URL: <https://cntd.ru/industriya-4-0.ru/actual> (дата обращения 02.03.2023).
3. Машиночитаемые стандарты: перспективы применения в промышленности: отчёт об онлайн-конференции от 25 фев. 2021 г. / изд. комитетом по пром. полит. и тех. рег. Российского союза промышленников и предпринимателей (РСПП) совместно с Федер. агентства по техн. регулированию и при поддержке консорциума «Кодекс». — 2021. — 51 с.

УДК 006.022

Шмакова Е.Д., Графушин Р.В.

Стандартизация кадмиевых покрытий

Шмакова Елизавета Денисовна, обучающаяся кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, студентка 1 курса магистратуры по направлению стандартизация и метрология
e-mail: elisabeta.shmakova@yandex.ru

Графушин Роман Владимирович, ст. преподаватель кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, факультет цифровых технологий и химического инжиниринга.
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
125047 Москва, Миусская пл., 9, тел.: +7 495 495 1269

В статье проведен анализ нормативно-технической документации, обеспечивающей на основе норм, правил, требований и характеристик качество кадмиевых покрытий. Работа проводилась на примере исследования в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева процесса осаждения кадмия на углеродистую сталь в растворе сульфатно-аммонийного электролита.

Ключевые слова: кадмиевые покрытия, защитные покрытия, стандартизация покрытий.

Standardization of cadmium coatings

Shmakova E.D., student first-year master of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection; Grafushin R.V., Senior Lecturer of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Faculty of Digital Technologies and Chemical Engineering.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

125047 Russian Federation, Moscow, Miusskaya sq., 9, phone: +7 495 495 1269

The article analyzes the regulatory and technical documentation that ensures the quality of cadmium coatings on the basis of norms, rules, requirements and characteristics. The work was carried out on the example of a study at the D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology of the process of precipitation of cadmium on carbon steel in a solution of ammonium sulfate electrolyte.

Keywords: cadmium coatings, protective coatings, standardization of coatings.

Введение

Несмотря на прогрессивный рост в сфере производства авиа- и судостроения, космической и военной техники проблема коррозии все еще существует, и один из способов борьбы с ней – нанесение защитных покрытий на изделие подверженное коррозии. Изготовители и потребители имеют определенные требования к характеристикам покрытий. Федеральный закон «О стандартизации в Российской Федерации» №162 – ФЗ устанавливает правовые основы стандартизации [1]. Согласно ему, стандартизация определяет нормы, правила, требования, характеристики, отвечающие за качество продукции (услуг), их безопасность, взаимозаменяемость, а также техническую и информационную совместимость. В условиях рыночных отношений стандартизация дает достоверную информацию о продукции в установленной форме. Это позволяет адекватно оценивать уровень конкурентоспособности продукции, совершенствовать уровень ее качества и повышать эффективность управления производством.

Цель работы – обеспечить надлежащее качество кадмиевого покрытия на основе нормативных документов, удовлетворяющее требованиям потребителей и производителей.

Теоретическая часть

Существует ряд стандартов, которые можно использовать для контроля и оценки качества кадмиевых покрытий:

ГОСТ 9.301-86 распространяется на металлические и неметаллические неорганические покрытия, получаемые электрохимическим, химическим и горячим способами, и устанавливает общие требования к поверхности основного металла и покрытиям в процессе их производства и контролю качества основного металла и покрытий. Стандарт содержит следующие требования:

– Основной металл. Шероховатость поверхности основного металла определяется согласно назначению покрытия: для защитных покрытий – Ra 10, Rz 40; для защитно-декоративных – Ra 2,5, Rz 10; для твердых и электроизоляционных анодно-окисных покрытий – Ra 1,25, Rz 6,3. Шероховатость поверхности основного металла должна соответствовать установленной в нормативно-технической и конструкторской документации на изделие. Также учитываются общие характеристики изделия из основного металла, его назначение, способ обработки, технология нанесения покрытия.

– Защитное покрытие. Представлены требования к поверхности, его однородность, зеркальность. Указаны признаки, при которых изделие не является браковочным. Внешний вид покрытия оценивается по цвету (цвет кадмиевого покрытия с радужным хроматированием золотисто-желтый с радужными оттенками, цвет кадмиевого покрытия с хроматированием хаки от хаки до коричневого), блеску, равномерности, однотонности,

несоответствие критериям определяет изделие как дефектное или бракованное. Норма толщина определяется в соответствии с требованиями конструкторской документации [2].

ГОСТ 9.303-84 устанавливает общие требования к выбору металлических и неметаллических органических покрытий деталей и сборочных единиц, наносимых химическим, электрохимическим и горячим способами. Стандарт определяет минимальную толщину покрытия, способного выполнять защитную способность и функциональные свойства в заданных условиях при длительных сроках службы изделия, установленных в стандартах и технических условиях на изделие. Помимо этого, стандарт содержит основные характеристики покрытий и экологические характеристики металлов [3].

ГОСТ 9.302-88 распространяется на металлические и неметаллические неорганические покрытия, получаемые электрохимическим, химическим и горячим способами, и устанавливает методы контроля на соответствие требованиям ГОСТ 9.301. Данный стандарт позволяет оценивать покрытие по следующим критериям:

- внешний вид. Контроль проводится с помощью внешнего осмотра и оптических приборов;
- толщина. Контролируется разрушающимися и неразрушающимися методами, приведенными в таблице 1. Выбор метода зависит от вида покрытия и материала детали;

Таблица 1. Методы контроля толщины кадмиевого покрытия

Неразрушающие методы	Разрушающие методы
Магнитный	Кулонометрический
Вихревых токов	Метод струи
Радиационный	Метод капли
Термоэлектрический	Гравиметрический
Профилометрический (без разрушения)	Металлографический
Гравиметрический (без разрушения)	

- прочность сцепления с основным металлом контролируется методами, основанными на различии физико-механических свойств металла покрытия и основного металла, метод подбирается с учетом вида покрытия, его свойств и свойств основного металла, а также типа и назначения детали. Согласно стандарту, оценку прочности сцепления кадмиевого покрытия с основой можно провести, используя методы крацевания, навивки, растяжения, нанесения сетки царапин, нагрев, изменение температур, выдавливание;

- химический состав определяется массовой долей компонентов покрытия с применением методов химического и физико-химического анализа [4].

ГОСТ Р 9.905-2007 распространяется на металлы, сплавы, защитные покрытия, средства противокоррозионной защиты, изделия, детали,

металлические полуфабрикаты и другую аналогичную продукцию и устанавливает:

- общие требования к образцам (обработка поверхности, форма, размеры, шероховатость, воспроизводимость основных качеств продукции). Образцы должны быть четко идентифицируемыми и промаркированными;

- требования к коррозионной среде. Коррозионная среда должна быть четко описана, а также определена ее природа, в протоколе испытаний указаны сведения о том, проводились ли и как часто, в каких количествах замена или корректировка коррозионной среды до исходного значения;

- требования к аппаратуре;
- требования к подготовке испытуемых образцов, включая предварительную обработку перед испытанием, осмотр образцов, их размещение;

- требования к проведению испытаний зависят от вида испытания, среды, с которой предстоит работать. Здесь также контролируются продолжительность испытаний, частота съёмов и осмотр образцов, а также конечная обработка поверхности;

- требования к оценке результатов испытания, коррозионная стойкость оценивается согласно критериям изменения внешнего вида образца во время испытания, времени возникновения первого очага коррозии, количества и характера расположения коррозионных дефектов, а также изменения массы, размеров объекта, его свойств.

- требования к протоколу испытания [5].

Практическая часть

В Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) был исследован сульфатно-аммонийный электролит кадмирования в присутствии добавок, который наносился на углеродистую сталь [6]. Испытание проводилось с целью повысить качество защитного покрытия и процесса осаждения кадмия на коррозионно нестойкий металл в целом. Предлагаемое покрытие, может быть использовано в самолетостроении при изготовлении листов, рычагов, валов и других деталей; в машиностроении в качестве узловых конструкций; в строительстве – детали, обеспечивающие соединения частей конструкций, например, болты, гайки, саморезы. Сама по себе сталь является неустойчивой к коррозии. Следовательно, она нуждается в защитном покрытии, за качеством которого необходимо следить.

Для повышения конкурентоспособности кадмиевого покрытия необходимо обеспечить надлежащее качество продукции, которое можно добиться, соблюдая установленные требования нормативно-технической документации. На основе документов по стандартизации [2-5] были выявлены критерии, согласно которым можно проводить контроль качества для наносимых кадмиевых покрытий (таблица 2).

Таблица 2. Критерии для оценки качества кадмиевого покрытия

Наименование критерия	Характеризуемое свойство	Нормативный документ
Внешний вид	Товарный облик изделия	ГОСТ 9.301-86 ГОСТ 9.302-88
Толщина	Долговечность изделия	ГОСТ 9.303-84 ГОСТ 9.302-88
Прочность сцепления	Сила связи между основным металлом и покрытием	ГОСТ 9.302-88
Коррозионная стойкость	Способность металла сопротивляться коррозии	ГОСТ Р 9.905-2007

Заключение

Результатом проделанной работы является анализ нормативно-технической документации, а именно норм, правил, требований, характеристик, отвечающих за качество кадмиевого покрытия. Стоит отметить и обратить внимание на годы принятия стандартов [2-5] – 1984-1988 и 2007 г.г., необходимо обновить требования в соответствии с современными наработками, в которых активно работает кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Так же были предложены критерии, по которым можно оценивать качество готовых покрытий и таким образом обеспечивать их конкурентоспособность.

Список литературы

1. О стандартизации в Российской Федерации: Федеральный закон №162 – ФЗ. – М.: Стандартинформ, 2016. – 74 с. – Текст: непосредственный.

2. ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие

требования. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с. – Текст: непосредственный.

3. ГОСТ 9.303-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. – М.: Стандартинформ, 2008. – 46 с. – Текст: непосредственный.

4. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 41-с. – Текст: непосредственный.

5. ГОСТ Р 9.905-2007 Национальный стандарт российской федерации. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2007. – 20 с. – Текст: непосредственный.

6. Кравченко Д. В. Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.03 - Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, Москва, 2018 – 16с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 2 (264)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9