

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

*УСПЕХИ  
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXII**

**№ 13**

Москва  
2018

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 XXXII,  
У78 № 13 (209). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 143 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теории и практики защиты от коррозии.

Материалы сборника представлены для обсуждения на Всероссийской конференции «Защита от коррозии», посвященной 120 летней годовщине РХТУ им. Д. И. Менделеева, 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

РОССИЙСКИЙ

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ имени Д.И. Менделеева



Уважаемые участники Всероссийской конференции «Защита от коррозии»!

Наша конференция посвящена 120 - летию Московского промышленного училища, ныне РХТУ им. Д.И. Менделеева. За 120 лет своей истории университет стал одним из ведущих научно-образовательных центров России. Сегодня Менделеевский университет занимает передовые позиции среди технических ВУЗов страны и имеет наивысший рейтинг среди российских учебных заведений химико-технологического профиля.

Сегодняшние проблемы коррозии металлов носят глобальный характер. Ежегодные потери от коррозии в экономических развитых странах достигают 4 % ВВП, а безвозвратные потери стали от коррозии за срок службы металлических конструкций достигают 8-10% - это примерно 30 млн тонн металла в год.

Любая современная конструкция — это не только сплав железа. Это и полимерные, и сложные композиционные материалы на основе силикатных материалов (стекла, ситаллов). Эксплуатационные свойства любых конструкций – газопровода, теплотрассы, летательного аппарата, морского лайнера, буровой вышки, автомобиля и др. – во многом зависят от интенсивности развития процессов коррозии металлов, старения полимеров, биоповреждения материалов. В нефтедобывающей промышленности и транспорте нефти 70% отказов и аварий происходят по причине коррозионных повреждений оборудования.

Конференция по защите от коррозии не случайно проводится в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Имена Менделеевцев, работавших в области защиты от коррозии, М.П. Дукельского, Н.А. Изгарышева, Н.Т. Кудрявцева, А.И. Малахова и др., широко известны в России и за рубежом. Наши ученые внесли неоценимый вклад в развитие теоретических основ коррозии и разработку технологий защиты от коррозии, в т.ч. электрохимических методов защиты, технологий нанесения защитных покрытий металлами и сплавами, которые явились основой современных технологий защиты от коррозии, успешно применяемых в различных отраслях российской промышленности.

В настоящее время РХТУ является единственным ВУЗом страны, в котором ведется подготовка специалистов в области защиты от коррозии.

Программа конференции охватывает практически все аспекты коррозионной теории и практики. Тематика включает в себя последние достижения в области контроля коррозионных процессов, защиты от коррозии, разработки коррозионно-стойких материалов, ингибиторов коррозии, обработки поверхностей и др.

Желаю успехов в работе научной конференции!

С уважением,  
Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева А.Г. Мажуга

# Содержание

## ЗАЩИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Жуков А.П., Вешняков А.В.

**ЛАБОРАТОРИИ МЕНДЕЛЕЕВКИ ПО ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ..... 10**

Уточкина Д.С., Жуков А.П.

**РАБОТЫ ПО КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПРОФЕССОРА Н.А. ИЗГАРЫШЕВА..... 12**

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Косарев А.А.

**ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ  
ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ..... 14**

Архипов Е.А., Григорян Н.С., Шувалов Д.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

**НОВАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ..... 17**

Демчишина Н.В., Химица А.В., Серов А.Н., Григорян Н. С., Ваграмян Т.А.

**СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИСТЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ..... 20**

Жирухин Д.А., Архипов Е.А., Москвин В.И., Смирнов К.Н., Ваграмян. Т.А.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ  
СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ФОСФОР ..... 22**

Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Григорян Н.С., Кругликов С.С

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО  
РЕВЕРСИРОВАННОГО ТОКА И СОСТАВА РАСТВОРА НА РАССЕИВАЮЩУЮ  
СПОСОБНОСТЬ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ ..... 24**

Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.

**ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ  
СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ С ДОБАВКАМИ  
ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ..... 27**

Немцев А.Д., Серов А.Н., Желудкова Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Нырков Н.П.,  
Писарев А.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОГО БЕСЦИАНИДНОГО МЕДНЕНИЯ .... 30**

Попков А.А., Павлов А.В.

**О ВЛИЯНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ БРОНЗЫ НА СВОЙСТВА ЧУГУННЫХ  
ТОРМОЗНЫХ КОЛОДОК ..... 32**

Санжаровский А.Ю., Гревцов О.В., Колесников В.А.

**СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ИТС 36-2017  
«ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ И ПЛАСТМАСС С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ИЛИ ХИМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ»..... 34**

Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Одиноква И.В.

**ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ  
СПЛАВОМ ЗОЛОТО-КОБАЛЬТ ..... 37**

Солонин М.Д., Семенова Е.И., Субботин И.С., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ  
ОТРАСЛИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ ..... 39**

Холодкова А.Г., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**ЩЕЛОЧНОЙ БЕСЦИАНИСТЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ БРОНЗИРОВАНИЯ..... 41**

Шувалов Д.А., Архипов Е.А., Григорян Н.С., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КАДМИЕВЫХ  
ПОКРЫТИЙ..... 42**

Щербина Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЧЕРНЫХ  
НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ..... 44**

Григоренко Р. И., Сучкова Е. В., Федосеев А.П., Семенов Г.М.

**СИНТЕЗ БЛОЧНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РЗМ ДЛЯ  
КОНВЕРСИИ СО ..... 47**

Желудкова Е.А., Маленкова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГ6 В ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ  
РАСТВОРАХ ..... 49**

Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Гурова К.А.

**ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЙ РАСТВОР ФОСФАТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ  
СТАЛИ..... 52**

Солопчук М.С., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Костюк А.Г.

**ЗАЩИТНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И  
МОЛИБДЕНА ..... 54**

Юнусов М.Ю., Бабаев З.К., Хакимова Г.Н.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ АТМОСФЕРНЫХ  
ЯВЛЕНИЙ..... 57**

## ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А.

**ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ТРАВЛЕНИЕ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ.....61**

Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ , СОДЕРЖАЩЕЙ КАТИОНЫ  $Fe(III)$  И  $Fe(II)$  ..... 63**

Шель Е.Ю., Дорохов А.В., Вигдорович В.И.

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА И ХЛОРА НА КИНЕТИКУ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С СУПЕРГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В СЛАБОКИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ..... 66**

Иванов Е.С., Гузенкова А.С., Иванов С.С.

**ИНГИБИРОВАНИЕ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ КИСЛОТНОГО ТРАВЛЕНИЯ..... 69**

Казаковцева Н.А., Никитина Е.В., Хвостов С.С., Каримов К.Р.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЭП-823 В РАСПЛАВЕ  $LiCl-KCl$  С ДОБАВКАМИ  $(Nd, Ce, U)Cl_3$ . ..... 71**

Клименко Н.Н., Бабусенко Е.С., Солдаткина А.Д.

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСТОЙКОСТИ БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ В УСЛОВИЯХ ГРИБНОЙ КОРРОЗИИ ..... 74**

Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Вигдорович В.И., Князева Л.Г.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ СТАЛИ И МЕДИ СЕРИИ «ИФХАН» ПРИ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ  $CO_2$ ,  $H_2S$  И  $NH_3$ ..... 77**

Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. Наговицына О.А.

**ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СПОСОБА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ И ВОДОРОДНУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ Э-110..... 80**

Кузнецов Д.С., Гончарова О.А., Андреева Н.П., Андреев Н.Н.

**ЗАЩИТА СПЛАВА АМГ6 КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ ..... 82**

Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреева Н.П., Андреев Н.Н.

**КАМЕРНЫЙ СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ МЕДИ..... 84**

Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И. Чиркунов А.А.

**ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МГ90 В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ..... 86**

Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И.

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ..... 88**

Цыганкова Л.Е., Костякова А.А., Альшика Н.

**ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД..... 90**

Чугунов Д.О., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И.

**ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ ЕЁ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКОВЫМ КОМПЛЕКСОМ АМИНОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ..... 93**

## **ИННОВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ**

Аникиев Ф.А., Богословский К.Г., Меньшиков В.В., Кузин И.А.

**РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКОГО СПРАВОЧНИКА НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ «ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ, ПРЕДМЕТОВ ИЛИ ПРОДУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ»..... 97**

Устиновская М.А., Крыловская М.В.

**ОСОБЕННОСТИ ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ ..... 100**

Богомолов Б.Б., Василенко О.А.

**УПРАВЛЕНИЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ОКРАСОЧНОЙ ЛИНИИ КАК БИЗНЕС-ПРОЦЕССОМ..... 102**

Сафонов И.А., Корнеев А.А., Корнеев А.Е., Бухарин И.И., Макарова Е.А.

**ЯВЛЕНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ МАГНЕТИТА НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ТРЕЩИН В УСЛОВИЯХ ВОДЫ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ..... 105**

Моисеева Н.А., Василенко О.А.

**ВЫБОР МАТЕРИАЛА ТРУБОПРОВОДА С УЧЁТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД ..... 107**

Попов В.А., Вершинина Е.В., Ковальчук М.Н., Попова Е.В.

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ..... 109**

Ветрова О.Б.

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ ..... 111**

Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А.

**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА НЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ НАВЕСНЫХ ФАСАДНЫХ СИСТЕМ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ ..... 114**

Карфидов Э.А., Никитина Е.В., Казаковцева Н.А., Майков М.А.

<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ МЕДИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ.....</b>	<b>117</b>
Касьянов В.К., Аверина Ю. М., Меньшиков В. В., Калякина Г. Е.	
<b>ХАКАТОН, КАК СПОСОБ ПОИСКА ИННОВАЦИОННЫХ РЕШЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....</b>	<b>120</b>
Касьянов В.К., Аверина Ю. М., Меньшиков В. В., Курбатов А.Ю.	
<b>СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛОПАСТНОГО И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СМЕСИТЕЛЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОДНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ .....</b>	<b>122</b>
Квасников М.Ю., Бадмаев М.А., Макаров А.В., Дараселия К.К.	
<b>ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ .....</b>	<b>124</b>
Мухамедбаева З.А., Арипова Б.Х.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТОУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАБАЗОВЫХ ПОРОД.....</b>	<b>127</b>
Сафонов И.А., Рацук Н.Н., Макарова Е.А., Харина И.Л., Розен А.Е.	
<b>РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ.....</b>	<b>130</b>
Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Рыбина Е.О.	
<b>ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ЕГО ЗАДАЧ.....</b>	<b>133</b>
Юнусов М.Ю., Бабаев З.К., Саидназарова И.С.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЛЕССОВЫХ СУГЛИНКОВ .....</b>	<b>135</b>
Шевцова С.И., Зубарев А.М., Меньшиков В.В.	
<b>ОБЪЕДИНЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИ СОЗДАНИИ ИННОВАЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ .....</b>	<b>137</b>
Адудин И.А., Серов А.Н., Щербакова Л.А., Ваграмян Т.А.	
<b>УТИЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ .....</b>	<b>140</b>



# **ЗАЩИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ**

УДК 620.193(09)

Жуков А.П., Вешняков А.В.

## ЛАБОРАТОРИИ МЕНДЕЛЕЕВКИ ПО ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

**Жуков Александр Петрович**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: ap.zhuk@yandex.ru;

**Вешняков Александр Викторович**, инженер I категории кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9

*Рассмотрена история создания лабораторий по защите металлов от коррозии в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Роль профессора Дукельского М.П. в создании лаборатории и учебного курса.*

**Ключевые слова:** защита от коррозии, лаборатория антикоррозионных покрытий.

## LABORATORY OF D. MENDELEEV UNIVERSITY FOR THE PROTECTION OF METALS FROM CORROSION

Zhukov A.P., Veshnyakov A.V.

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

*The history of the creation of laboratories for the protection of metals from corrosion in Moscow chemical-technological Institute named by D.I. Mendeleev. The role of Professor M.P. Dukelsky in the creation of the laboratory and training course.*

**Keywords:** corrosion protection, laboratory of anticorrosive coatings.

Термины – «коррозия металлов», «защита металлов от коррозии» достаточно молодые для русского языка. Еще в 1920-х годах использовались термины – «Болезни металлов и средства их сохранения», «Химический износ...», позднее вошли в технический обиход словосочетания «химическое сопротивление материалов», «Коррозия и борьба с ней» и т.д.

Проблемы защиты металлов от коррозии все четче проявлялись, по мере развития промышленности, химической отрасли в частности. С первых лет существования в решение задачи защиты металлов (материалов) от коррозии включился Менделеевский институт. Из книги «XX лет МХТИ им. Д.И. Менделеева» (М. 1940.) – «В 1927 году в институте была создана новая лаборатория по химическому сопротивлению материалов. Организация этой лаборатории, открытие в ней учебных занятий и чтение соответствующего курса было новым не только для вузов СССР, но и для Европы. В этой небольшой лаборатории, со дня организации велась интенсивная работа по коррозии и защитным покрытиям металлов для различных отраслей нашего народного хозяйства.

Организатор лаборатории – профессор М.П. Дукельский (1875 – 1956) – выпускник Харьковского университета 1898 г. (магистр с 1903 г.), после революции, в 1924 г. был приглашен проф. И.А. Тищенко для чтения лекций по химической технологии в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Кроме организации лаборатории по химическому

сопротивлению материалов М.П. Дукельский продуктивно занимался подготовкой (включая редактирование и переводы с немецкого) специальной технической литературой:

— «Химическое сопротивление материалов». Вып. I. М., ВНИТО химиков. 1933.

— Штрауманис М. «Электрохимическая теория коррозии металлов» (пер. с нем.). М., 1933.

— Тиль А. Эккель М. «О явлениях коррозии» (пер. с нем.). М., 1933.

— Кренке О., Маас Э., Бек В. «Коррозия и защита металлов». М., 1933.

М.П. Дукельский входил в состав Комитета по химизации народного хозяйства СССР (1928 г.), активно участвовал в работе Химстроя ВСНХ, консультировал строительство и пуск в строй химических первенцев индустрии СССР – Березниковского и Бобринского химкомбинатов.

Один из первых М.П. внес в повестку дня Менделеевских съездов вопрос о коррозии и защите металлов: «Химический износ и борьба с ним». (VI Менделеевский съезд по теоретической и прикладной химии. Харьков. 1932 г.).

В 1931 г. лаборатория химического сопротивления была передана МИИХМу (впоследствии МИХМ), на базе которого была сформирована кафедра одноименного названия. Первым руководителем кафедры и лаборатории нового ВТУЗа был назначен профессор М.П. Дукельский.

В 1940/1941 учебном году в МХТИ им. Д.И. Менделеева при кафедре ОХТ была организована

лаборатория антикоррозионных покрытий. (Научный руководитель И.Я. Пильский; зав. кафедрой ОХТ доцент Д.А. Кузнецов). Вот, что писала о новой лаборатории вузовская многотиражка «Московский технолог» в номере от 17 июня 1941 г. – «Проект всей лаборатории разработан коллективом кафедры ОХТ; изготовление оборудования и его монтаж проведены силами механической мастерской и строй-отделом института. Лаборатория антикоррозионных покрытий будет являться научно-экспериментальной базой в области металлизационных покрытий для нашей химической промышленности.

Институт и химпромышленность получают новую лабораторию, способную выполнять промышленные экспериментальные работы.»

Основные работы новой лаборатории Менделеевки на 1941/1942 учебный год были утверждены Наркомитетом химической промышленности. В их числе:

1. Метализационные покрытия газоочистительной аппаратур с целью как защиты ее от коррозии, так и экономии цветных металлов.
2. Руководство по монтажу и пуску металлизационной установки Воскресенского химического комбината, монтирующейся по проекту кафедры ОХТ, а также выполнение экспериментальных работ.
3. Изучение возможности применения металлизации в процессе изготовления оборудования, работающего в условиях низких температур.
4. Выполнение для строительства Дворца Советов социальных

экспериментальных декоративных покрытий, в том числе и для строительства нью-йоркского павильона в Москве.

5. Металлизация переносных медицинских автоклавов для Главмединструментпрома с целью их защиты от коррозии, экономии цветных металлов и упрощения технологического процесса.

«Московский технолог» отмечал, что лабораторию возможно будет использовать и для учебной демонстрации студентам новых методов восстановления изношенного оборудования химзаводов, замены цветных металлов и создания комбинированных коррозионно-защитных покрытий.

Война перечеркнула все планы. В связи с эвакуацией института в Коканд лаборатория была разобрана.

### Список литературы

1. ХХ лет Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. М., 1940. С. 26.
2. Бударейко Е.Н., Жуков А.П. Профессора Университета Менделеева. ХХ век. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006. С. 150-152.
3. Жуков А.П. Ученые ходоки в интерьере ленинского времени // Исторический вестник РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. Вып.3(1). С. 32 – 35.
4. Генкин Л. Профессор Дукельский и его судьба // Подъем. 1966. №2. С. 125 – 133.
5. Пильский И., Кузнецов Д. Новая научно-экспериментальная лаборатория // Московский технолог. 1941 г., №27(348).

УДК 620.193(09)

Уточкина Д.С., Жуков А.П.

## РАБОТЫ ПО КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПРОФЕССОРА Н.А. ИЗГАРЫШЕВА

**Жуков Александр Петрович**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: ap.zhuk@yandex.ru;

**Уточкина Дина Сергеевна**, обучающаяся кафедры инновационных материалы и защиты от коррозии.

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

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

*Рассмотрен вклад член-корреспондента АН СССР Николая Алексеевича Изгарышева в проблемы коррозии металлов, в частности в открытие феномена пассивности металлов в неводных средах электролитов.*

**Ключевые слова:** защита от коррозии, профессор Н.А. Изгарышев, теория пассивности металлов.

## WORK ON THE CORROSION OF METALS PROF. N.A. IZGARYSHEV

Utochkina D.S., Zhukov A.P.

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

*To consider the contribution of Corresponding Member of the USSR Academy of Sciences Nikolai Alekseevich Izgaryshev to the problems of metal corrosion, in particular, to the discovery of the phenomenon of passivity of metals in non-aqueous media of electrolytes.*

**Keywords:** corrosion protection, prof. N.A. Izgaryshev, theory of passivity of metals.

Инициатор и первопроходец Российской (Советской) научной тропы по изучению коррозии металлов, как электрохимического процесса Николай Александрович – выпускник естественного отделения физико-химического факультета Московского университета (диплом 1-ой степени) 1908 г.

Н.А. Изгарышеву принадлежит инициатива внедрения в словари технических терминов русского языка термина коррозия металлов. В статье 1916 г. «Электрохимическая теория разрушения металлов» он отметит – «Разрушение или разъедание металлов под влиянием всевозможных факторов в западно-европейской и американской литератур обыкновенно характеризуется словом «коррозия».

Основные исследовательские интересы физико-химика (электрохимика) А.Н. Изгарышева, в основном, посвящены изучению коррозии металлов (процесса) и развитию теории гальванических элементов. В 1915 г. Н.А. в Киевском университете он защищает диссертацию на степень магистра химии «Исследование электродных процессов», посвященную исследованию электрохимического поведения металлов и сплавов в неводных растворителях, как в условиях равновесия, так и при электролизе.

В 1913 – 1914 гг. в Германии и в России опубликовал статьи о пассивности металлов (Русский вариант в Журнале Русского физико-химического общества №47, с. 1337, 1914 г.). За эту работу отмечен РФХО малой премией имени А.М. Бутлерова 1917 г.

Историки науки и техники подтверждают приоритет Н.А. Изгарышева в открытии феномена

пассивности в неводных средах электролитов, не принимающих прямого участия в электродных реакциях.

Вклад Н.А. в разработку теории пассивности отмечает Н.П. Жук («Курс теории коррозии». М., 1976. С. 306). «Пленочная теория пассивности металлов основана на высказанном в 1876 г. предположении, согласно которому пассивное состояние обуславливается присутствием на поверхности металлов химически связанного кислорода.

Эта теория создана трудами В.А. Кистяковского, Эванса, Тронстеда, Н.А. Изгарышева (авт.), Г.В. Акимова и его школы, П.Д. Данкова, А.М. Сухотина, Бонхоффера и его школы и многих других ученых».

Подробней анализ теоретических воззрений на причины возникновения электрохимической коррозии металлов Н.А. дал в работах: «Электрохимическая теория разрушения металлов» (1916 г.) и «Болезни металлов и средства их сохранения» (1922 г.).

Одним из первых исследователей коррозии металлов Н.А. обратил внимание на «разрушительные действия, так называемых, блуждающих электрических токов, появляющихся в почве городов, обслуживаемых электрическим трамваем (1916 г.).

Значительный вклад Н.А. Изгарышева в решение практической задачи защиты металлов от коррозии (борьбы с коррозией, как называли эту проблему в СССР в 1930-е годы). Вместе с В.А. Кистяковским и Г.В. Акимовым Н.А. Изгарышев стал инициатором государственной постановки проблемы «борьбы с коррозией металлов», возглавил Ассоциацию и бюро

по коррозии металлов при НИС НКТП, принимал активное участие в организации первой специализированной конторы по защите металлов от коррозии: Государственной Всесоюзной конторе по защитным покрытиям «Электрохиммет», которая была создана постановлением ВСНХ СССР от 5 июня 1931 г. В 1934 г. переименована во Всесоюзную техническую контору по борьбе с коррозией «Электрохиммет», в марте 1938 г. – во Всесоюзную техническую контору по борьбе с коррозией и применением химически стойких материалов «Металлохимзащита».

Контора занималась разработкой и внедрением новых видов антикоррозионных покрытий, неметаллических конструкционных материалов и технологии их применения как заменителя металла для изготовления химической аппаратуры, созданием новых типов гальванического оборудования. В задачи конторы входило: разработка технологических процессов никелирования, цинкования, меднения, хромирования, фосфатирования; разработка методов испытаний гальванопокрытий; изучение коррозионной стойкости материалов; подбор химически стойких материалов для изготовления химических аппаратов, их узлов и деталей; планы мероприятий по борьбе с коррозией на Березниковском химическом комбинате; разработка методов золочения звезд и часов для башен Московского Кремля и звезды для Советского павильона Нью-Йоркской выставки; исследование работы действующих гальванических цехов.

Н.А. Изгарышев – организатор, ответственный редактор и автор первого Советского периодического издания «Бюллетень по коррозии металлов» (1935 г.), в дальнейшем журнал «Коррозия и борьба с ней». В первом номере бюллетеня редактор отмечает, что «появление бюллетеня редактор отмечает, что «появление бюллетеня «Коррозия и борьба с ней» является ответом на требования и горячие пожелания представителей инженеров и хозяйственников СССР, неоднократно выраженные на конференциях по коррозии в речах и в резолюциях. Действительно, время для такого издания пришло».

Редко в биографических публикациях о Н.А. вспоминают о его деятельности в Университете физико-химии и химической технологии им. Н.Д. Зелинского (организован в 1938 г., первый директор Н.П. Песков, первые деканы С.В. Горбачев и Н.Д. Цюрупа). В университете была организована собственная лаборатория, которая в первое время занималась главным образом изучением коррозии металлов. Научным консультантом ее был проф. Н.А. Изгарышев. Большую работу по созданию лаборатории провела антикоррозионная секция, организованная в университете в 1938 г. Секция под

руководством Ученого совета в составе В.А. Кистьяковского, Н.А. Изгарышева, В.О. Кренига, И.В. Кротова и В.К. Першке оказывала всестороннюю консультационную помощь заводам и предприятиям в борьбе с коррозией химической аппаратуры. Она организовала на заводах циклы лекций по вопросам коррозии и дискуссии на эту тему. Все работы, выполненные лабораторией, касались исследований в области коррозии и подбора химически стойких материалов для самых разнообразных условий. Лаборатория провела подбор и испытания спиртоустойчивых лаковых покрытий для аппаратуры пищевой промышленности коррозионноустойчивых материалов и покрытий для аппаратуры крекинг-заводов, для защиты от коррозии водоотливных установок угольных шахт, защиты от нее в хлорированной воде латунных конденсаторных трубок, а также подбор коррозионноустойчивых материалов для вулканизационных форм. Было проведено более 400 определений коррозионных свойств грунтов Москвы; результаты исследований были переданы соответствующим организациям. В 1942 году лаборатория выполнила большую работу по подысканию заменителей натуральной олифы для различных покрытий.

Результаты многих исследований Н.А. Изгарышева имели весомое практическое значение, так, впервые в СССР (совместно с Н.Т. Кудрявцевым) были внедрены в производство технологические процессы нанесения высококачественных цинковых покрытий по стали, внедрена технология нанесения защитного анодного покрытия из двуокиси свинца.

Вклад члена-корреспондента Н.А. Изгарышева в решение проблемы защиты металлов от коррозии велик, но мы помним и о том, что он был первым в понимании важности этих проблем.

#### Список литературы

1. Изгарышев Николай Алексеевич // Московская энциклопедия. Т.1. Лица Москвы. Кн. 2. М., 2008. С. 36 – 37.
2. Изгарышев Н.А. Болезни металлов и средства их сохранения. М., Гос. изд-во. 114 с.
3. Будрейко Е.А., Будрейко Е.Н. Николай Алексеевич Изгарышев. У истоков советской электрохимической промышленности // Серия «Знаменитые менделеевцы» М., РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006. 204 с.
4. Козлов В.В. Всесоюзное химическое общество имени Д.И. Менделеева. 1868 – 1968. М., Наука. 1971. с. 485.
5. Бюллетень ВХО им. Д.И. Менделеева. 1942. №1. С. 39.

УДК 621.357.7

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Косарев А.А.

## ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

**Алешина Венера Халитовна**, студент 1-го курса магистратуры факультета инженерной химии, e-mail: [aleshinavh@gmail.com](mailto:aleshinavh@gmail.com);

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

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

**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Косарев Александр Александрович**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

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

*Процесс электрохимической металлизации сквозных отверстий является неотъемлемой частью производства печатных плат и от качества его выполнения в значительной степени зависит надежность изделий. Для обеспечения независимости отечественной промышленности от импортных поставок разработан импортозамещающий электролит меднения сквозных отверстий печатных плат, не уступающий зарубежному аналогу по рассеивающей способности и характеристикам осаждающихся в нем покрытий.*

**Ключевые слова:** печатные платы, металлизация сквозных отверстий, электроосаждение меди, рассеивающая способность, несущие и выравнивающие добавки.

## IMPORT-REPLACING TECHNOLOGY OF METALIZATION OF HOLES OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Aleshina V.K., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Vagramyan T.A.

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

*The process of electrochemical metallization of through holes is an integral part of the production of printed circuit boards and the quality of its implementation, depending on the degree of reliability of products. To ensure the independence of domestic industry from imported supplies, the developed import-substituting electrolyte of copper through holes in printed circuit boards is not inferior to the foreign counterpart in terms of scattering ability and characteristics of coatings deposited therein.*

**Key words:** printed circuit boards, metallization of through holes, copper electrodeposition, scattering ability, carriers and leveling additives.

### Введение

Из множества стадий процесса производства печатных плат одной из наиболее сложных является металлизация сквозных отверстий, которая заключается в осаждении проводящего слоя и последующего электроосаждения меди. Эти процессы играют определяющую роль в обеспечении качества печатных плат. С каждым годом производство печатных плат выходит на новый виток, разрабатываются все более сложные изделия, которые содержат все большее количество слоев, уменьшается ширина проводников и зазоров токопроводящего рисунка, уменьшается диаметр отверстий и повышается соотношение диаметра отверстия к толщине печатной платы. Для металлизации отверстий в этих изделиях требуются все более высокотехнологичные процессы гальванического меднения, обеспечивающие высокую производительность и качество изделий. Процессы металлизации сквозных отверстий, удовлетворяющие высоким современным требованиям в части качества осаждающегося в

отверстиях медного покрытия, разработаны зарубежными компаниями: Shipley, Atotech, J-KEM и др. В настоящее время ведущие отечественные производители печатных плат используют продукцию указанных импортных производителей, поскольку отечественных конкурентоспособных аналогов не существует. В условиях санкционной политики обеспечение независимости отечественной промышленности от импортных поставок является насущной проблемой, в рамках которой весьма актуально создание импортозамещающей технологии металлизации отверстий печатных плат.

Целью данной работы является разработка импортозамещающей технологии электроосаждения меди в сквозных отверстиях печатных плат. В задачи работы входят исследование влияния несущих добавок (Carrier) и выравнивающих добавок (Leveller) на распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат, подбор сочетания добавок и режимов электроосаждения, обеспечивающих формирование медных покрытий, удовлетворяющих современным требованиям.

**Экспериментальная часть**

С учетом литературных рекомендаций и результатов предварительных экспериментов объектом исследования является электролит меднения сквозных отверстий, содержащий в г/л: 60  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 220  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %); 0,12  $\text{NaCl}$ ; 0,5  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (базовый состав) с добавлением несущих и выравнивающих добавок [1].

**Изучение влияния несущей добавки (Carrier) на характеристики медного покрытия.** Из литературных сведений [1-4] известно, что добавка Carrier представляет собой полигликоли или полиспирты. Был исследован целый ряд соединений указанных классов и выбраны 3 из них, зашифрованные нами как П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub> (при концентрации их в электролите 0,25-10 г/л), позволяющие получать компактные медные покрытия на поверхности диэлектрика (основы материала FR-4, рис.1). Поверхность отверстий в FR-4 не является токопроводящей, поэтому для электроосаждения меди необходимо на первом этапе нанести слой 1-3 мкм химической меди. Химическая медь наносилась по применяемой в настоящее время отечественными производителями технологии PERFЕКТО фирмы J-КЕМ, которая включает в себя стадии: обезжиривание, микротравление, преактивация, активация, акселерация, химическое меднение.



Рис.1. Пластина FR-4

Согласно методике определения рассеивающей способности (РС) с помощью ячейки Херринга-Блюма были определены РС для данных электролитов (рис.2). Режим процесса: плотность тока  $i = 0,5 \text{ А/дм}^2$ , продолжительность осаждения 120 минут, рабочая температура раствора 20-26°C, перемешивание. Таким образом, введение каждой из трех исследованных добавок в базовый состав электролита: 5 г/л П<sub>1</sub>, 10 г/л П<sub>2</sub>, 5 г/л П<sub>3</sub>, увеличивает РС электролита на 5-15%.

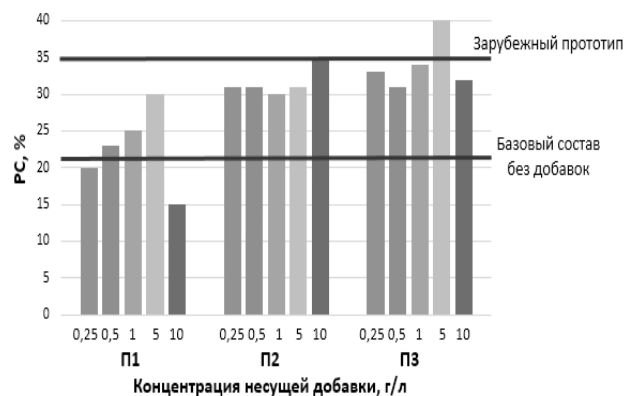


Рис.2. Значения РС, полученные с помощью ячейки Херринга-Блюма

**Изучение влияния выравнивающей добавки (Leveller) на характеристики медного покрытия.**

С учетом данных, полученных в предыдущем опыте, были осуществлены новые эксперименты с введением добавки Leveller. Из литературы известно, что добавка Leveller представляет собой азотсодержащие соединения из классов: полиэтиленмин, полиамидоамин, алкиламины (ди-, три-), ариламины, арилалкиламины, диариламины, имидазол, триазол, тетразол, бензимидазол, бензотриазол, пиперидин, морфолин, пиперазин, пиридин, оксазол, бензоксазол, пиримидин, изохинолин [1,2,5]. Был исследован целый ряд соединений указанных классов и выбраны 4 из них, зашифрованные нами как М<sub>1</sub>, М<sub>2</sub>, Б, С (при концентрации их в электролите 0,005-0,1 г/л), позволяющие получать компактные медные покрытия на поверхности диэлектрика. Режим процесса: плотность тока  $i = 0,5 \text{ А/дм}^2$ , продолжительность осаждения 60 минут, рабочая температура раствора 20-26°C, перемешивание. Исследование влияния выравнивающих (Leveller) добавок производили с помощью ИРС метода, для чего изготавливали поперечные шлифы образцов с нанесенным медным покрытием для последующего изучения их поверхности на микроскопе (в данной работе использовался конфокальный лазерный микроскоп OLYMPUS LEXT4100). Значения РС рассчитывались для отверстий диаметром 0,8 мм. С учетом погрешности ИРС метода ( $\pm 20\%$ ) можно сделать вывод о том, что электролиты, содержащие в качестве добавок различные сочетания добавок П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub> и М<sub>1</sub>, М<sub>2</sub>, Б, С обладают высокой рассеивающей способностью 80-100%, что позволяет прогнозировать равномерность медного покрытия в отверстиях МПП.

Из данной матрицы экспериментов были выбраны образцы, полученные по данной методике, имеющие равномерное покрытие и одинаковую толщину, как в отверстиях, так и на поверхности МПП при диаметре 0,4 и 0,2 мм (рис.3 а, б; рис.4 а, б).

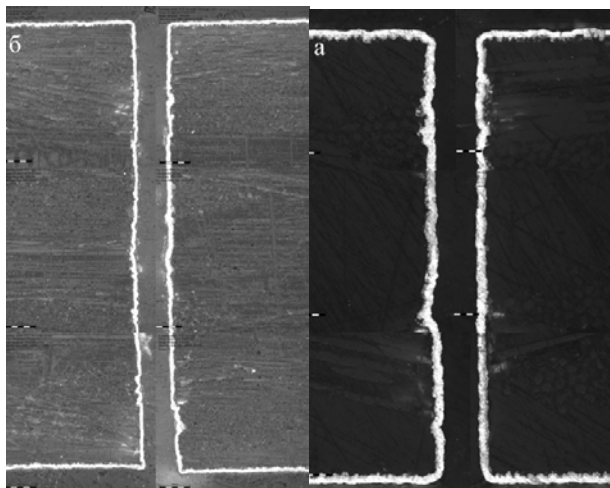


Рис.3. Фотографии отверстий (0,8 мм): а)  $P_2$  10 г/л и  $M_1$  0,005-0,1 г/л; б)  $P_2$  10 г/л и  $M_2$  0,005-0,1 г/л

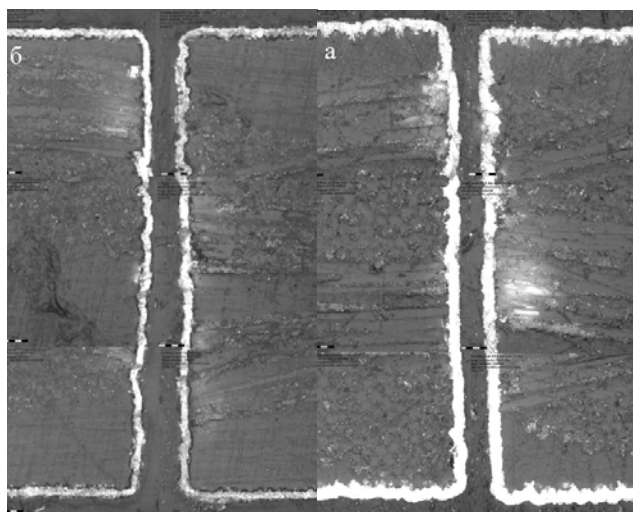


Рис.4. Фотографии отверстий (0,8 мм): а)  $P_2$  10 г/л и  $C$  0,005-0,1 г/л; б)  $P_3$  5 г/л и  $C$  0,005-0,1 г/л

### Выводы

Разработан электролит меднения, содержащий в г/л: 60  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; 220  $H_2SO_4$  (96 %); 0,12 г/л  $NaCl$ ; 0,5 г/л  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; сочетание добавок  $P_2$  10 г/л и  $M_1$  0,005-0,1 г/л;  $P_2$  10 г/л и  $M_2$  0,005-0,1 г/л;  $P_2$  10 г/л и  $C$  0,005-0,1 г/л;  $P_3$  5 г/л и  $C$  0,005-0,1 г/л, не уступающий зарубежному аналогу по рассеивающей способности и характеристикам осаждающихся в отверстиях и на поверхности МПП медных покрытий.

### Список литературы

1. Elie H. Najjar, Mark Lefebvre, Leon R. Barstad, Michael P. Toben. Method of electroplating uniform copper layer on the edge and walls of though holes of a substrate // Patent USA EP2465976A1.
2. James Watkowski, Maria Nikolova. Process for electrolytically plating copper // Patent USA US7575666B2.
3. Randal D. King, Eda R. Montgomery. High-throw acid copper plating using inert electrolyte // Patent USA US5174886A.
4. Issa S. Mahmoud. Additive plating bath and process // Patent USA US4954226A.
5. Elie H. Najjar, Mark Lefebvre, Leon R. Barstad, Michael P. Toben. Method of electroplating uniform copper layers // Patent USA US20120318676A1.



УДК 621.357.7

Архипов Е.А., Григорян Н.С., Шувалов Д.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

## НОВАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ

**Архипов Евгений Андреевич**, генеральный директор, ООО ПК «НПП СЭМ.М», [npp-semm@yandex.ru](mailto:npp-semm@yandex.ru), 127427, г. Москва, ул. Б.Марфинская, д. 1, корп. 2, оф.8

**Григорян Неля Сетраковна**, к.х.н., доцент, кафедра ИМиЗК

**Шувалов Дмитрий Александрович**, студент, кафедра ИМиЗК

**Жирухин Денис Александрович**, аспирант, кафедра ИМиЗК

**Смирнов Кирилл Николаевич**, к.т.н., доцент, кафедра ТНВ и ЭП

**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Инновационные материалы и защита от коррозии

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

*Защитные покрытия кадмием до сих пор остаются востребованными в различных областях промышленности, при этом их основное назначение – защита от коррозии стальных изделий, эксплуатирующихся в условиях морского климата. Существующие электролиты кадмирования обладают рядом недостатков, которые осложняют процесс получения качественных кадмиевых покрытий. В настоящей работе авторами предложена универсальная композиция добавок для сульфатно-аммонийного, хлористо-аммонийного и сернокислого электролитов кадмирования и исследовано их влияние на качество получаемых покрытий.*

**Ключевые слова:** покрытие, кадмий, кислые электролиты, добавки, кроющая способность.

## NEW ADDITIVE FOR ELECTROLYTES OF CADMIUM PLATING

Arkhipov E.A.\*, Grigoryan N.S., Shuvalov D.A., Zhiruhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A.

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

\* ООО ПК "NPP SEM.M", Moscow, Russia

*Cadmium protective coatings are still in demand in various fields of industry, with their main purpose – corrosion protection of steel products operating in the marine climate. The existing electrolytes of cadmium plating have a number of disadvantages that complicate the process of obtaining high-quality cadmium coatings. In this paper, the authors proposed a universal composition of additives for sulfate-ammonium, chloride-ammonium and sulfuric acid electrolytes of cadmium plating and investigated their effect on the quality of the coatings.*

**Keywords:** coating, cadmium, acidic electrolytes, additions, covering power.

### Введение

Несмотря на токсичность кадмия и его соединений, защитные покрытия кадмием востребованы во многих важных областях – космической, авиа и кораблестроении, военной технике, ответственной автоматике и др. Востребованность кадмиевых покрытий обусловлена такими их уникальными свойствами, как высокая эластичность, способность к пайке после длительного хранения, хорошая защитная способность в сочетании с высокой коррозионной стойкостью по сравнению с цинковыми покрытиями, особенно в морском климате [1].

Кроме цианидных, применение которых в современном производстве сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ), на практике применяют кислые электролиты кадмирования. Наиболее широкое распространение получили сернокислые, сульфатно-аммонийные и хлористо-аммонийные электролиты. Они обычно содержат в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, присутствие которых позволяет получать покрытия

удовлетворительного качества. Однако применение известных ПАВ сопряжено с некоторыми особенностями [2,3].

Так, например, хлористо-аммонийный электролит содержит мездровый клей, который характеризуется плохой растворимостью, нестабильным качеством, сложностью введения в электролит и коротким сроком службы из-за биоразложения, в результате которого электролит выходит из строя. В состав сульфатно-аммонийного электролита входят диспергатор НФ, также имеющий нестабильное качество, и смачиватели ОП-7 или ОС-20, обладающие склонностью к коагулированию при высоком солесодержании раствора и являющиеся биологически жесткими веществами. Сернокислый электролит кадмирования содержит добавку «Лимеда БК-10А» импортного производства.

При этом на современных гальванических производствах, как правило, используют два типа электролитов кадмирования:

1. Хлористо-аммонийный электролит, который характеризуется низким наводороживанием; он применяется в основном для нанесения кадмия на

высокопрочные и пружинные стали. Основным недостатком этого электролита - крайне узкий диапазон рабочих плотностей тока (0,8-1,2 А/дм<sup>2</sup>).

2. Серноокислый или сульфатно-аммонийный электролиты, из которых осаждают покрытия на углеродистые стали, при этом сульфатно-аммонийный электролит также имеет узкий диапазон рабочих плотностей тока (0,8-1,2 А/дм<sup>2</sup>) [4].

В рамках данной работы авторами была поставлена цель по замене ПАВ, входящих в указанные электролиты с составом по ГОСТ 9.305-84, а также определение их влияния на внешний вид осаждаемых покрытий.

В ходе работы была разработана универсальная композиция добавок (современные биологически мягкие катионогенное и неионогенное ПАВ), которая, с одной стороны, может одинаково успешно применяться во всех типах указанных электролитов, а с другой стороны позволяет существенно расширить интервал рабочих плотностей тока, при которых получают качественные компактные покрытия. Кроме того, данная композиция позволяет увеличить срок службы электролитов и отказаться от применения импортной продукции.

Добавкам присвоено обозначение ЦКН-05 и ЦКН-05С.

### Методика эксперимента

Все электролиты готовились с применением дистиллированной воды по ГОСТ 6709-72 и химических реактивов квалификации не ниже «ч».

Электроосаждение металлов проводилось в прозрачной (изготовленной из оргстекла) ячейке Хулла (ЯУ-270) на медные катодные пластины, предварительно подготовленные по стандартной методике, в течении 10 минут при средней катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> (токовая нагрузка на ячейку 1 А).

Внешний вид и допустимую катодную плотность тока определяли визуально, пользуясь т.н. «шкалой плотностей тока» (рис. 1):

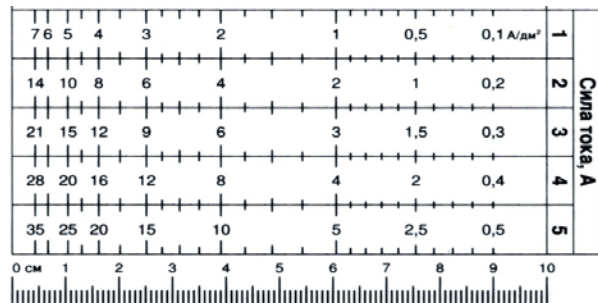


Рис. 1 Шкала плотностей тока для угловой ячейки ЯУ-270 (ячейка Хулла)

### Экспериментальные данные и их обсуждение

#### Хлористо-аммонийный электролит кадмирования

Таблица 1. Составы электролитов и их технологические параметры

Компонент	Электролит 1 (по ГОСТ 9.305-84)	Электролит 2 (разработанный электролит)
Кадмий хлористый, г/л	40-50	40-50
Аммоний хлористый, г/л	200-280	200-280
Натрий хлористый, г/л	30-40	30-40
Тиомочевина, г/л	7-10	7-10
Клей мездровый, г/л	1-2	-
ЦКН-05С, мл/л	-	15-20
рН электролита	1	1
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,8-1,2	0,05-3

Результаты исследований показали, что интервал плотностей тока в электролите по ГОСТ, при котором осаждаются качественные покрытия, составляет 0,05 – 1,5 А/дм<sup>2</sup>. При этом, замена мездрового клея на добавку ЦКН-05С в концентрации 20 мл/л увеличивает интервал плотностей тока, при котором осаждаются светлые, компактные качественные покрытия до 0,05 – 3 А/дм<sup>2</sup>.

#### Серноокислый электролит

Таблица 2. Составы электролитов и их технологические параметры

Компонент	Электролит 1 (по ГОСТ 9.305-84)	Электролит 2 (разработанный электролит)
Кадмия окись, г/л	12-22	12-22
Серная кислота, г/л	30-50	30-50
Блескообразующая добавка Лимеда БК-10А, мл/л	18-27	-
ЦКН-05, мл/л	-	3-5
ЦКН-05С, мл/л	-	15-20
рН электролита	1	1
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,5-3,0	0,05-20

В сернокислом электролите кадмирования при концентрации добавки ЦКН-05С 20 мл/л покрытия осаждаются светлыми и компактными в интервале 0,05 - 6 А/дм<sup>2</sup>, а при дополнительном введении добавки ЦКН-05 в количестве 5 мл/л диапазон плотностей тока расширяется до 20 А/дм<sup>2</sup>, а покрытия становятся полублестящими. Также стоит отметить, что добавка Лимеда БК-10А при плотности тока выше 5 А/дм<sup>2</sup> позволяет получать зеркально блестящие кадмиевые покрытия.

### Сульфатно-аммонийный электролит

Таблица 3. Составы электролитов и их технологические параметры

Компонент	Электролит 1 (по ГОСТ 9.305-84)	Электролит 2 (разработанный электролит)
Кадмий сернокислый, г/л	40-60	40-60
Аммоний сернокислый	240-260	240-260
Препарат ОС-20	0,7-1,2	-
Уротропин технический	15-20	-
Диспергатор НФ технический, марка Б	50-10	-
ЦКН-05, мл/л	-	10-15
ЦКН-05С, мл/л	-	10-15
рН электролита	4-6	3-5
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,8-1,2	0,05-5

В сульфатно-аммонийном электролите по ГОСТ интервал плотностей тока в электролите по ГОСТ, при котором осаждаются качественные покрытия, составляет 0,05 – 1,2 А/дм<sup>2</sup>. При введении добавки ЦКН-05 в концентрации 15 мл/л интервал плотностей тока, при котором осаждаются светлые, компактные покрытия увеличивается до 5 А/дм<sup>2</sup>. Дополнительное введение добавки ЦКН-05С позволяет улучшить качество покрытия при низких плотностях тока.

### Выводы

Разработана универсальная композиция добавок, которая позволяет осаждать качественные кадмиевые покрытия из сульфатного, сернокислого и хлоридно-аммонийного электролитов, исключить недостатки традиционных электролитов кадмирования и существенно улучшить их технологические характеристики.

### Список литературы

1. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования // Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». -2013.-№4.- С.30-32.
2. В.А. Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977;
3. Ф.Ф. Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М. Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987;
4. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

УДК 546.47: 546.562

Демчишина Н.В., Хими́на А.В., Серов А.Н., Григорьян Н. С., Ваграмян Т.А.

## СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Демчишина Наталья Вадимовна, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;  
Хими́на Анна Владимировна, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;  
Серов Александр Николаевич, к.х.н., главный технолог АО «Евроэкопласт», Москва, ул. Дербеневская, д. 20;  
Григорьян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент 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, Москва, Россия  
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

*В последние годы вопрос о решении экологических проблем в гальваническом производстве становится все более актуальным. В сточных водах содержатся ионы тяжелых металлов, неорганические кислоты, щелочи и токсичные вещества, которые негативно воздействуют на почву, растения и живые организмы. Особенно актуальна эта проблема для цианидных электролитов, в том числе цианидного электролита латунирования. На данный момент он является одним из основных электролитов латунирования, используемых в промышленности. В качестве альтернативы цианидным электролитам могут использоваться щелочные электролиты на основе фосфорорганических соединений.*

**Ключевые слова:** Щелочные электролиты латунирования, фосфорорганические соединения.

## CODEPOSITION OF COPPER AND ZINC FROM CYANIDE-FREE ALKALINE ELECTROLYTES

Demchishina N.V., Khimina A.V., Serov A.N.\*, Grigoryan N. S., Vagramyan T. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
\*АО "Евроэкопласт", Moscow, Russia

*In recent years, the issue of solving environmental problems in the electroplating industry has been increasingly raised. Waste and wastewater contain heavy metal ions, inorganic acids, alkalis and toxic substances that have a negative impact on the soil, plants and living organisms. This problem is particularly relevant for cyanide electrolytes, including the cyanide electrolyte of brass. Nowadays it is one of the main electrolytes of brass used in industry. As environmentally friendly alternatives to cyanide complexes are the complexes based on organophosphorus compounds.*

**Key words:** Alkaline brass plating, organophosphorus compounds.

Гальваническое латунное покрытие часто применяют для защиты изделий от коррозии, придания их поверхности декоративного вида, а также для обеспечения прочного сцепления деталей из стали и алюминия с резиной. Основными компонентами латуни являются медь и цинк в различных процентных соотношениях. Сплав, содержащий от 67% до 73% меди, чаще всего используется в качестве адгезионного слоя на стали при обрешивании. [1, 2].

В настоящее время для нанесения латунных покрытий наиболее широко применяются цианидные электролиты. Несмотря на хорошие технологические характеристики, цианидные электролиты латунирования весьма токсичны. Бесцианидные электролиты не получили широкого распространения в связи с низкой стабильностью, плохой воспроизводимостью результатов, сильной зависимостью состава сплава от катодной плотности тока.

Анализ научно-технической литературы и патентных данных показал, что перспективной альтернативой цианидным комплексам являются комплексы на основе фосфорорганических лигандов. Преимуществом таких технологий является их экологичность по сравнению с цианидными электролитами латунирования. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей совместного осаждения цинка и меди из электролитов на основе фосфорорганических лигандов.

В качестве базы для исследования был взят щелочной электролит меднения [3]. С целью изучения совместного осаждения в данный электролит вводились ионы цинка. Осаждение покрытия производилось в угловой ячейке Хулла объемом 250 мл в течение 15 минут при силе тока 0,5А. Перемешивание электролита осуществлялось сжатым воздухом.

В ходе предварительных исследований было установлено, что независимо от концентрации ионов цинка в электролите, формирующиеся осадки

содержат 98-99% меди во всем исследованном диапазоне плотностей тока при рН электролита ниже 14.

При исследовании концентраций металлов на состав формирующихся покрытий удавалось осаждать осадки, близкие по составу к желтой латуни, при соотношении ионов цинка и меди в растворе равном 7:1. Осаждение велось при комнатной температуре. Следует отметить, что при использовании в качестве лиганда ЛФО-2, покрытие, соответствующее по составу желтой латуни, формировалось при плотностях тока выше  $0,5 \text{ A/дм}^2$ . При более низких плотностях тока покрытие не осаждалось.

С целью расширения диапазона плотностей тока было исследовано введение в электролит второго лиганда – ЛФО-3. При соотношении ЛФО-2:ЛФО-3 = 0,85:0,15 удалось добиться осаждения покрытия во всем исследованном диапазоне плотностей тока. Формирующиеся покрытия содержали примерно 50% меди в составе и в основном имели светло-желтый цвет, но на отдельных участках цвет покрытия соответствовал цинковому.

С ростом температуры электролита возрастает

содержание меди в покрытии. Так, из ранее исследованного электролита при температуре 30-50°C осаждаются покрытия, содержащие 97-98% меди. В этих условиях получение покрытий, содержащих 50-70% меди, возможно при соотношении ионов меди и цинка в растворе равном 3:1. При этом покрытия желтого цвета осаждаются в диапазоне  $0,05 - 0,5 \text{ A/дм}^2$ . При более высоких плотностях тока формирующиеся покрытия содержат около 25% меди и по внешнему виду соответствуют цинковым

#### Список литературы

1. Синдеев Ю.Г., Гальванические покрытия. Феникс, 2000 – 256 с.
2. Монография / Н.Б. Березин, Н.В. Гудин, А.Г. Филиппова, В.В. Чевела, Ж.В. Межевич, Э.Д. Яхьяев, К.А. Сагдеев. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений— Казань, КГТУ, 2006. — 276 с.
3. Патент RU 2652328 С1. Электролит для электролитического осаждения меди. Приоритет 06.07.2017. Опубликовано 25.04.2018

УДК 621.357.7

Жирухин Д.А., Архипов Е.А., Москвин В.И., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

**Жирухин Денис Александрович**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9, Zhir\_Den\_Alex@mail.ru

**Архипов Евгений Андреевич**, главный специалист, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

**Москвин Вячеслав Игоревич**, специалист, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

**Смирнов Кирилл Николаевич**, к.т.н, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

*Цель работы - Разработка электролита для осаждения сплава никель-фосфор, который может быть использован в качестве "холодного" раствора химического никелирования, обладающего высокой скоростью осаждения и качеством получаемого покрытия сопоставимым по внешнему виду с полублестящим гальваническим никелевым покрытием. Вместе с тем, осаждаемый сплав имел аморфную структуру, вследствие высокого содержания фосфора в сплаве.*

**Ключевые слова:** никель - фосфор, химический никель, раствор химического никелирования, аморфный осадок, серосодержащие соединения, поверхностно-активные вещества.

## LOW-TEMPERATURE ELECTROLYTE FOR COATING OF NICKEL-PHOSPHORUS ALLOYS

Zhiruhin D.A., Arhipov E.A., Moskvina V.I., Smirnov K.N., Vagramyan T.A

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

*The purpose of this work is to develop an electrolyte for the deposition of a nickel-phosphorus alloy, which can be used as a "cold" chemical nickel plating solution. Possessing a high deposition rate and quality of the coating obtained comparable in appearance with a semi-glossy nickel plating. At the same time, having an amorphous structure due to the high content of phosphorus in the alloy.*

**Key words:** nickel - phosphorus, chemical nickel, chemical nickel plating solution, amorphous precipitate, sulfur-containing compounds, surface-active substances.

Никель-фосфорные покрытия находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Эти покрытия часто используются для придания изделиям различных функциональных свойств: защитно-декоративных, коррозионной стойкости, твердости и износостойкости, магнитных и др.

Под химическим восстановлением металлов понимают автокаталитический процесс осаждения компактных металлических покрытий на поверхности изделия, путем взаимодействия находящихся в растворе ионов металла и восстановителя, являющегося донором электронов [2].

При этом, вне зависимости от рельефа поверхности получаемые осадки однородны по составу, как в углублениях, так и на выступах, чего невозможно добиться гальваническим осаждением.

Для поддержания устойчивой работы раствора химического никелирования необходимо непрерывно контролировать определенные

параметры раствора, такие как температура, кислотность, соотношение концентрации основных компонентов [2]

Одним из критериев разделения растворов химического никелирования на типы является температура процесса. По этому признаку выделяют две большие группы: т.н. «холодные» растворы, работающие при температуре ниже 80 °С и горячие с оптимальной рабочей температурой 90°С и выше.

Большинство современных растворов химического никелирования работают при температурах порядка 90 – 95 °С, что позволяет достигать достаточно высоких скоростей осаждения никеля (сопоставимых со скоростями гальванического никелирования) и хорошего качества покрытия [1-3].

Упомянутые в технической литературе «холодные» процессы химического никелирования, работающие при температурах 25 – 40°С, не позволяют получать покрытия хорошего качества.

Скорость осаждения покрытия в таких растворах от одного до нескольких микрон в час. Основным компонентом таких растворов являются аммониевые соли в качестве буферирующего компонента и/или лиганда [3].

Растворы работающие при более высокой температуре 50 – 70 °С, вызывают больший интерес, так как скорости осаждения в таких растворах могут достигать 10 и выше мкм/час, качество получаемых покрытий сопоставимо с матовыми гальваническими покрытиями. В составах этих растворов не всегда присутствуют соли аммония, что облегчает утилизацию отработанного раствора [4].

Исходя из всего выше сказанного, в качестве прототипа для исследования был взят раствор химического никелирования на основе оксикарбоновой кислоты, работающий в диапазоне рН 4,5 – 6,0. Для повышения производительности раствора и продления его срока службы в состав был введен стабилизатор – тиокарбонное соединение, а также поверхностно-активное вещество из класса фосфоновых кислот в качестве дополнительного лиганда.

**Таблица 1. Состав раствора химического никелирования**

Компонент	Содержание, г/л
NiSO <sub>4</sub> * 7H <sub>2</sub> O	50
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O	20
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	40
Na(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	25
Стабилизатор	0.001
ПАВ	10

Сплав никель-фосфор осаждали на стальные пластинки 50\*70 мм при удельной загрузке раствора 3 дм<sup>2</sup>/л в диапазоне температур от 55 до 75 градусов, при рН 5, в течение 1 часа.

Скорость осаждения покрытия определялась гравиметрическим способом [5]. Блеск покрытия определяли визуально [6]. Содержание фосфора в покрытии определялось фотометрическим способом [5].

Свойства осаждаемых покрытий приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Свойства осаждаемых покрытий**

Температура, °С	55	65	75
V <sub>ос.</sub> ПК, мкм/час	9,7	12,3	15,6
Блеск, GU (α = 60°)	100	124	120
P, %mass	9,5	8,77	8,5
Объемная реакция	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что предлагаемый состав может быть использован в качестве “холодного” раствора химического никелирования. Несмотря на относительно невысокую скорость осаждения качество получаемого покрытия сопоставимо по внешнему виду с полублестящим гальваническим никелевым покрытием и, вместе с тем, имеет аморфную структуру вследствие высокого содержания фосфора в сплаве [1].

#### 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 – 51.
2. Горбунова К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование). //В кн.: Гальванотехника: Справ./Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др.: Под ред. А.М. Гинберга. - М.: Металлургия. 1987.
3. Гальванотехника: Справ. Изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
4. Патент US 8858693 B2, 14.10.2014
5. ISO 4527:2003, “Metallic coatings — Autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings” — Specification and test methods.
6. ГОСТ 9.302 – 88 “ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ. Методы контроля.

УДК 621.357.7

Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Григорян Н.С., Кругликов С.С.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО РЕВЕРСИРОВАННОГО ТОКА И СОСТАВА РАСТВОРА НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ

**Косарев Александр Александрович**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: alex\_221\_93@mail.ru;

**Калинкина Анна Анатольевна**, к.х.н, зав. лабораторией кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Серов Александр Николаевич**, к.х.н, главный технолог АО «Евроэкопласт», Москва, ул. Дербеневская, д. 20;

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

**Кругликов Сергей Сергеевич**, д.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

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

*Исследовано влияние параметров импульсного реверсного электролиза и специальных добавок на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения по металлу и качество медных покрытий. Показано, что осаждение в реверсном режиме в присутствии добавок позволяет повысить рассеивающую способность электролита и блеск покрытий. По мере увеличения частоты совместное положительное влияние реверса тока и добавок усиливается. Возрастание анодной плотности тока способствует этому эффекту.*

**Ключевые слова:** меднение, электроосаждение меди, рассеивающая способность, реверсивный ток, несущие и выравнивающие добавки

## A STUDY OF PARAMETERS OF PULSE RESERVED CURRENT AND BATH COMPOSITION ON THE THROWING

Kosarev A.A., Kalinkina A.A., Vagramyan T.A., Serov A.N\*, Kruglikov S.S.

Mendelev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miuskaya sqv. 9

\*АО "Евроэкопласт", Moscow, Russia

*The effect of parameters of pulsed reverse electrolysis and special additives on the throwing power of copper sulphate electrolyte and the quality of copper coatings was studied. It is shown that reverse plating with additives permits to increase the throwing power of the electrolyte and gloss of copper deposits. A relatively small effect produced by the use of reversed copper electrodeposition conditions in the absence of additives is apparently due to practically identical values of the slopes of cathodic polarization curves. Contrary to that, in the presence of additives, the slope of the cathodic polarization curve increases as compared to the anodic curve, and a positive combined effect of the additives and the reversed current on the throwing power and quality of the specimens is manifested. This effect is most pronounced at a frequency of 50 Hz, especially when anode current density is increased.*

**Key words:** coppering, electrodeposition of copper, throwing power, reversed current, carriers and leveling additives.

### Введение

Применение импульсного реверсированного тока может улучшать равномерность макрораспределения меди в сернокислых электролитах меднения [1], что является актуальной задачей в производстве компонентов электронных устройств. При обратном импульсе происходит частичное анодное растворение осажденной меди. В том случае, когда отношение скоростей растворения на выступающих участках и в углублениях превышает соответствующее отношение скоростей осаждения [2], реверсирование тока способствует повышению равномерности распределения медных осадков. Применение специальных добавок может дополнительно улучшить распределение толщины

слоя меди при электроосаждении в реверсном режиме, обеспечивая получение гладких блестящих осадков.

В данной работе предпринята попытка улучшения рассеивающей способности сернокислого электролита меднения, используемого для металлизации печатных плат, и качества покрытий при использовании режимов импульсного реверсированного тока и выравнивающих добавок.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электроосаждение меди в реверсированном режиме в ячейке Херинга-Блюма позволяет несколько повысить рассеивающую способность



электролита без добавок по сравнению с наблюдаемой при осаждении на постоянном токе — 21 % (табл. 1).

**Таблица 1. Рассеивающая способность электролита меднения с добавками и без них при постоянном токе (1) и в импульсных режимах (2-5)**

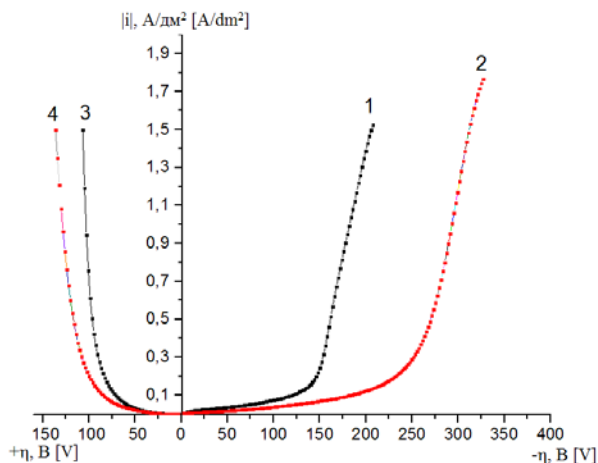
№ Электролита	РС, %				
	1	2	3	4	5
С добавками	22	21	23	28	30
Без добавок	21	25	21	27	26

При этом величина РС при частотах реверса ~0,6, 10 и 50 Гц практически одинакова и составляет 25-26 %, то есть не увеличивается далее по мере возрастания частоты. Покрытия из электролита без добавок получались визуально матовыми; измеренная степень блеска при угле освещения 60° составляла не более 10 единиц. Шероховатость образцов ( $R_a$ ), полученных при постоянном токе, равно как и при частотах реверса тока ~5 и 10 Гц, после осаждения увеличивается практически в 5-6 раз на ближнем катоде. На дальнем катоде, напротив, величина  $R_a$  в этих режимах возрастает лишь в 1,5-3 раза (табл.2).

**Таблица 2. Шероховатость  $R_a$  образцов, полученных из электролита без добавок, мкм: (а) – на ближнем катоде, (б) – на дальнем катоде**

№ Электролита	$R_a$ , мкм				№ Электролита	$R_a$ , мкм			
	1	2	3	4		1	2	3	4
До эксперимента	0,312	0,351	0,315	0,22	До эксперимента	0,167	0,124	0,383	0,25
После эксперимента	1,83	1,54	0,671	1,15	После эксперимента	0,521	0,435	0,604	0,35

Поскольку электроосаждение меди осуществляли в одной и той же ячейке с фиксированными параметрами, по соотношению значений поляризуемости  $dE/di$  для катодного и анодного направления тока можно судить о характере и степени влияния реверсных режимов на равномерность распределения осадков [2]. По данным потенциодинамических измерений (рис. 3), величины  $dE/di$  для катодной и анодной поляризационных кривых при средней рабочей плотности тока  $|i|$  0,5 А/дм<sup>2</sup> в электролите без добавок близки по значению: 3,74 и 3,03 В·см<sup>2</sup>/А соответственно. Этот факт объясняет небольшой эффект от использования реверсных режимов электроосаждения на рассеивающую способность используемого электролита меднения.



**Рис. 3. Катодные(1,2) и анодные (3,4) потенциодинамические кривые со скоростью 2 мВ/с**

Как видно из катодных потенциодинамических кривых, в результате введения добавок величина катодной поляризации значительно увеличивается — смещение потенциалов выделения меди составляет около 200 мВ. Поскольку в работе [4] при введении в электролит меднения с высокой концентрацией серной кислоты незначительного количества добавок Supracid TP Leveller и Supracid Brightener электропроводность раствора практически не изменялась, то в условиях одних и тех же геометрических параметров ячейки в первом приближении влияние добавок на рассеивающую способность может быть оценено по величине поляризуемости. Значение  $dE/di$  при средней катодной плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> в присутствии добавок возрастает до 6,5 В·см<sup>2</sup>/А, причем поляризуемость для анодного направления тока меньше: 3,46 В·см<sup>2</sup>/А. Таким образом, применение добавок при средней плотности тока около 0,5 А/см<sup>2</sup>, а также реверсирования тока позволяет ожидать увеличения рассеивающей способности электролита и улучшения качества покрытий. Однако при постоянном токе выравнивающие добавки практически не оказывают влияние на рассеивающую способность по Херингу-Блюму: как в присутствии добавок, так и без них величина РС не превышает 22 %. При частоте реверса ~0,6 Гц рассеивающая способность в присутствии добавок даже несколько понижается до 21 %. Но по мере возрастания частоты реверса до ~10 и далее до ~50 Гц величина РС увеличивается уже до 28-30 %. Приведенные выше данные относятся к реверсным режимам с плотностями тока прямого и обратного импульса 1 А/дм<sup>2</sup> при различном времени их

продолжительности. При увеличении плотности тока обратного импульса до  $2 \text{ А/дм}^2$  рассеивающая способность электролита в присутствии добавок существенно возрастает — до 37 %, что почти в 2 раза выше, чем при постоянном токе. Этот факт показывает возможность усиления положительного эффекта высокочастотного реверса тока и добавок на распределение меди.

Во всех использованных режимах осаждения в присутствии добавок покрытия получают визуально блестящими. Наибольшее положительное совместное влияние добавок и реверсного режима тока на величину рассеивающей способности и блеска проявляется при достаточно больших частотах —  $\sim 50 \text{ Гц}$ .

Величина шероховатости в присутствии добавок при частоте реверса тока  $\sim 50 \text{ Гц}$  незначительно увеличивается: в 1,5—2 раза по сравнению с исходной. Аналогичная картина наблюдалась и в случае реверсированного осаждения при этой частоте без использования добавок. Следовательно, электролиз в высокочастотном режиме при  $\sim 50 \text{ Гц}$  даже без добавок оказывает положительное влияние на шероховатость получаемых покрытий.

Во всех остальных использованных режимах эффект от применения добавок очевиден: перепад шероховатости образцов до и после электролиза в значительной степени снижается, причем становится приблизительно одинаковым как на ближнем, так и на дальнем катодах. Так, величина  $R_a$  при осаждении покрытий на постоянном токе увеличивается не более чем в 1,5 раза. При частоте реверса  $\sim 5 \text{ Гц}$   $R_a$  возрастает в 2-3,5 раза. При частоте  $\sim 10 \text{ Гц}$  шероховатость поверхности практически не изменяется по сравнению с исходной.

#### Заключение

Относительно небольшой эффект от использования реверсных режимов электроосаждения меди в отсутствие добавок, по-видимому, обусловлен практически одинаковыми величинами поляризуемости для катодного и анодного направления тока. Напротив, в присутствии добавок наклон поляризационной кривой увеличивается по сравнению с анодной, и

проявляется положительное совместное влияние добавок и реверсного режима тока на величину рассеивающей способности и качества образцов. В наибольшей степени этот эффект проявляется при частоте  $\sim 50 \text{ Гц}$ , особенно при увеличении анодной плотности тока.

#### Список литературы

1. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Левин Г.Г. О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. № 4. С.25-29.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Levin G.G. On the effect of low-frequency pulse reverse current on the distribution of copper deposited from sulfate bath with leveling additive // Electroplating & Surface treatment. 2015. V. 23. № 4. P. 25-29.

2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 1. С. 34-38.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E. Theoretical evaluation of the effects of PR current on metal distribution on the cathode surface // Electroplating & Surface treatment. 2015. V. 23. № 1. P. 34-38.

3. Медведев А. Импульсная металлизация печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3. С. 68-70.

Medvedev A.M. Pulse plating of PCBs // Technology in the electronics industry. 2005. № 3. P. 68-70.

4. Кругликов С.С., Космодамианская Л.В., Кравченко Д.В., Одиноква И.В. Рассеивающая способность электролитов меднения с высокой концентрацией серной кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. № 3. С.35-39.

Kruglikov S.S., Kosmodamianskaya L.V., Kravchenko D.V., Odnokova I.V. Throwing power of copper plating solutions with high concentration of sulfuric acid // Electroplating & Surface treatment. 2015. V. 23. № 3. P. 35-39.

УДК 544.6

Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.

## ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ С ДОБАВКАМИ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Наркевич Екатерина Николаевна, инженер 2-ой категории, e-mail: angel-kateg@yandex.ru;

Поляков Николай Анатольевич, к.х.н., зав.лабораторией строения поверхностных слоев.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, к.4

*Изучено влияние добавок изоникотиновой кислоты на внутренние напряжения никелевых покрытий из сернокислового электролита никелирования типа Уоттса. Показано, что добавка изоникотиновой кислоты вызывает рост внутренних напряжений в никелевых осадках. Высокие внутренние напряжения таких покрытий являются причиной их растрескивания.*

**Ключевые слова:** электролит Уоттса, никелевые покрытия, внутренние напряжения, растрескивание.

## STUDY OF INTERNAL STRESSES OF NICKEL COATINGS FROM SULPHATE ELECTROLYTE WITH ADDITION OF ISONICOTINIC ACID

Narkevich E.N., Polyakov N.A.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE of RAS), Moscow, Russian Federation

*The effect of isonicotinic acid additives on the internal stresses of nickel coatings from the nickel-type sulphate-type electrolyte of Watts type is studied. It is shown that the addition of isonicotinic acid causes an increase in internal stresses in nickel precipitates. High internal stresses of such coatings cause their cracking.*

**Keyword:** Watts type bath, nickel deposits, internal stresses, cracking

### Введение

Процесс никелирования является довольно широко распространенным процессом в гальванотехнике, что объясняется сочетанием ценных физико-химических свойств электрохимически осажденного никеля [1-3]. Одним из самых простых и широко распространенных составов является сернокислый электролит никелирования – электролит Уоттса [2].

В отсутствие специальных добавок данный электролит позволяет получать только матовые покрытия. Для получения блестящих никелевых покрытий вводятся блескообразующие добавки. Ранее было показано, что введение изоникотиновой кислоты (ИНК) в электролит Уоттса может существенно улучшить качество получаемых осадков никеля [4]. Известно, что введение блескообразующих добавок может приводить к растрескиванию гальванических осадков вследствие увеличения в них внутренних напряжений. Для никелевых покрытий внутренние напряжения являются прямой эксплуатационной характеристикой. Большие напряжения могут вызывать растрескивание осадка, отслаивание его от подложки и ухудшение декоративных качеств. Поэтому основной задачей было изучить влияние добавки изоникотиновой кислоты в стандартный электролит типа Уоттса на внутренние напряжения никелевых покрытий.

### Методики экспериментов

Для электроосаждения никелевых покрытий использовали электролиты на основе электролита

Уоттса. Сернокислый электролит никелирования включал в себя (г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 280,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 60,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 40. Также в раствор вводились различные концентрации изоникотиновой кислоты в количестве 0,5...2,5 г/л.

Внутренние напряжения измеряли методом деформации гибкого катода в процессе электроосаждения никелевых покрытий. Деформацию катода вследствие возникновения внутренних напряжений фиксировали с помощью цифрового оптического микроскопа. Перемешивали электролит с помощью магнитной мешалки. Для измерения внутренних напряжений использовали установку, представленную на рис. 1.

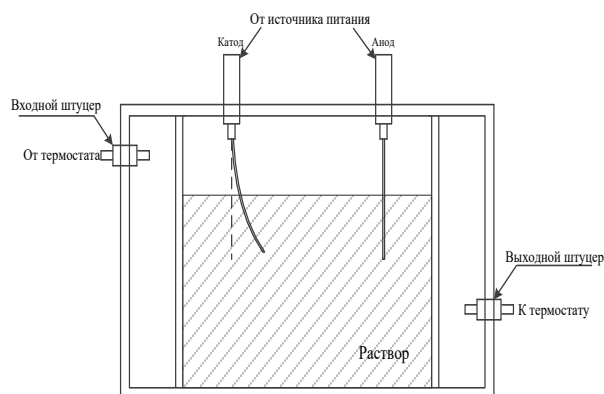


Рис. 1. Схема установки для измерения внутренних напряжений методом гибкого катода

В качестве катода использовали медную фольгу толщиной 0,2 мм, верхний конец которой жестко

закрепляли зажимом, а сторону, противоположную аноду, изолировали лаком БФ-2. Величину внутренних напряжений в никелевых покрытиях в зависимости от продолжительности электроосаждения вычисляли по формуле [5]:

$$BH = \frac{E_{основы} \cdot d_{основы} \cdot f \cdot (1 + \gamma \cdot \theta^3)}{3 \cdot l^2 \cdot d_{осадка} \cdot (1 + \theta)}$$

где:  $E_{основы}$  – модуль упругости Юнга меди, МПа;  
 $E_{осадка}$  – модуль упругости Юнга никеля, МПа;  
 $d_{основы}$  – толщина подложки (меди), мкм;  
 $d_{осадка}$  – толщина покрытия, мкм;  
 $f$  – прогиб конца катода, мкм;  
 $l$  – длина участка катода с покрытием, мкм;

$$\gamma = \frac{E_{осадка}}{E_{основа}}$$

$$\theta = \frac{d_{осадка}}{d_{основы}}$$

Электроосаждение никелевых покрытий для изучения внутренних напряжений проводили при трех различных температурах – комнатной, 40 и 50 °С; плотности тока – 6 А/дм<sup>2</sup>, и рН=4-4,5.

#### Результаты и их обсуждение

Внутренние напряжения (ВН) сильно зависят от условий электроосаждения. При снижении плотности тока, при уменьшении температуры и увеличении рН, ВН обычно увеличиваются.

Были исследованы ВН никелевых покрытий из электролита Уоттса с добавкой ИНК (0,5-2,5 г/л), полученные экспериментальные данные представлены на рис.2-4.

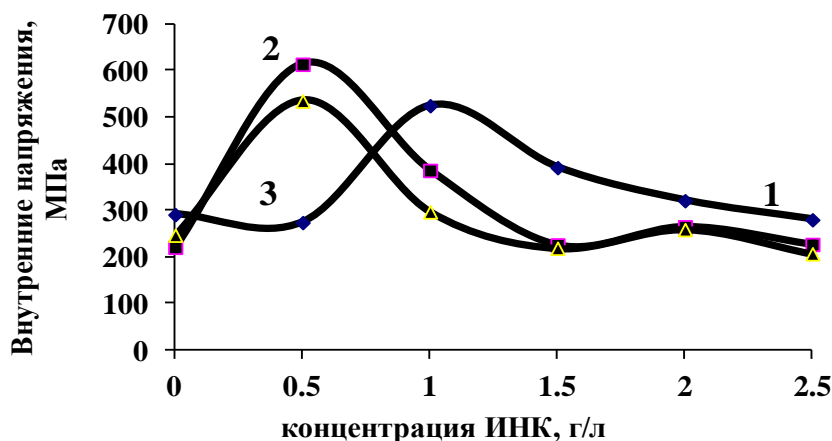


Рис. 2. Зависимость ВН от концентрации ИНК: 1 – при комнатной температуре; 2 – при 40 °С; 3 – при 50 °С

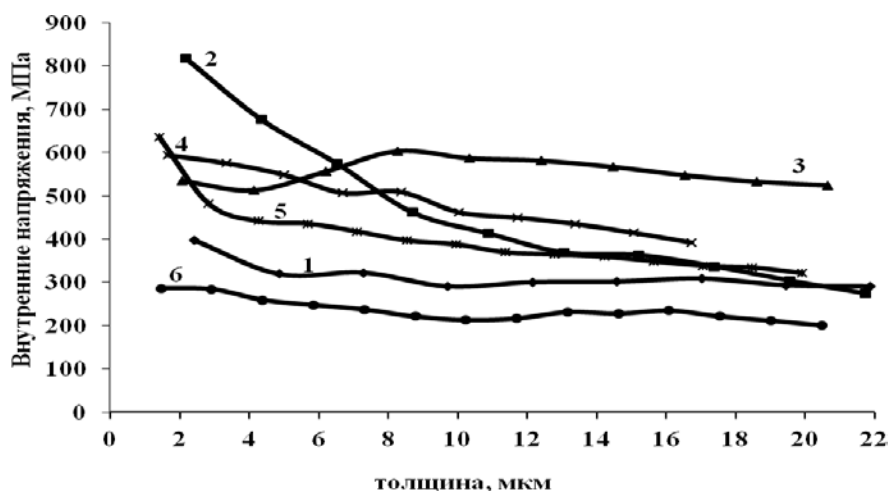


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений, измеренных методом гибкого катода при комнатной температуре, от толщины никелевого покрытия: 1 – без добавок; 2 – 0,5 г/л ИНК; 3 – 1 г/л ИНК; 4 – 1,5 г/л ИНК; 5 – 2 г/л ИНК; 6 – 2,5 г/л ИНК

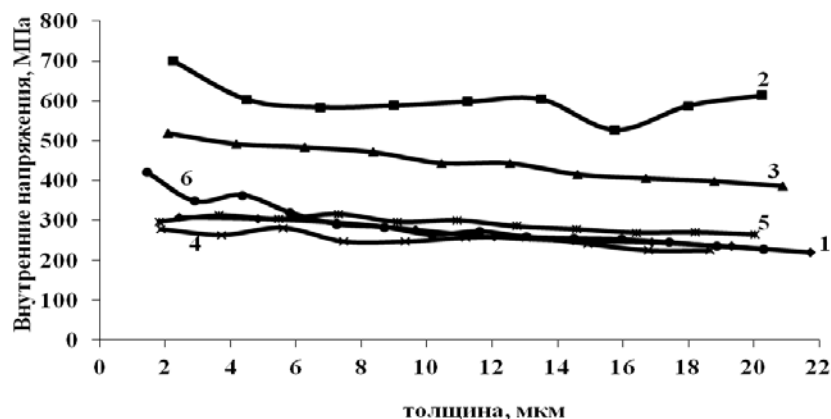


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений, измеренных методом гибкого катода при 40 °С, от толщины никелевого покрытия: 1 – без добавок; 2 – 0,5 г/л ИНК; 3 – 1 г/л ИНК; 4 – 1,5 г/л ИНК; 5 – 2 г/л ИНК; 6 – 2,5 г/л ИНК

Как видно из экспериментальных данных, при увеличении концентрации ИНК в электролите Уоттса внутренние напряжения снижаются. Снижение внутренних напряжений в осадках никеля из электролитов с высокими концентрациями добавки ИНК определяется в первую очередь не уменьшением их реальных величин, а растрескиванием осадков.

#### Список литературы

1. Gamburg Yu., Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011.
2. Будрейко Е.Н. История никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. Т. XXVI, № 1. С. – 36-43.

3. Мамаев В.И. Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев; под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.

4. Агеенко Н.С., Седойкин С.А., Поляков Н.А. Электролит блестящего никелирования // Патент России № 98104550/02, 20.07.1999.

5. Sotirova G., Armyanov S. A comparative study of methods for evaluation of internal stress using the bent strip//Surface and Coating Technology. 1986. № 28. P. 33-38.

УДК 546.562

Немцев А.Д., Серов А.Н., Желудкова Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ныркв Н.П., Писарев А.С.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОГО БЕСЦИАНИДНОГО МЕДНЕНИЯ

**Немцев Александр Дмитриевич**, студент магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: aleknemtsev@yandex.ru;

**Серов Александр Николаевич**, к.х.н., главный технолог АО «Евроэкопласт», Москва, ул. Дербеневская, д. 20;

**Желудкова Екатерина Александровна**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

**Ныркв Николай Павлович**, студент магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Писарев Александр Сергеевич**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

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

*Для непосредственного меднения стали, алюминия и цинка широко используются цианидные электролиты меднения. Несмотря на свои достоинства эти электролиты неустойчивы и токсичны. В качестве замены цианидным электролитам меднения был разработан бесцианидный щелочной электролит меднения, состоящий из 7,5 г/л в пересчёте на металл  $Cu^{2+}$ ; 150 г/л фосфорсодержащего органического лиганда, определены рабочие параметры процесса: pH = 9,6; температура  $t = 40-60^{\circ}C$ ; диапазон плотностей тока  $i_k = 0,5-2,5 A/dm^2$ . После были проведены сравнения с существующим импортным аналогом.*

**Ключевые слова:** бесцианидное меднение.

## RESEARCHING OF PROCESS OF ALKALINE CYANIDE-FREE COPPER PLATING

Nemtsev A.D., Serov A.N\*., Zheludkova E.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Nyrkov A.P., Pisarev A.S.

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

\*АО "Evroekoplast", Moscow, Russia

*Cyanide-based electrolytes are widely used for direct copper plating of steel, aluminum and zinc. Despite of advantages like good throwing power and fine-grained coats, these electrolytes are unstable and toxic. Alkaline cyanide-free electrolyte of copper plating was developed for replacing cyanide electrolytes. Electrolyte consist of 7,5 g/l  $Cu^{2+}$ ; 150 g/l phosphorus-containing ligand. Process parameters were determined: pH = 9,6; temperature  $t = 40-60^{\circ}C$ ; current density range  $i_k = 0,5-2,5 A/dm^2$ . After all comparison between the electrolyte and existing import analogue were provided.*

**Keywords:** cyanide-free copper plating.

Медные покрытия широко применяются как в качестве самостоятельных покрытий, так и в качестве подслоя для других гальванических покрытий. Они используются для улучшения паяемости поверхностей, защиты стальных деталей от цементации [1]. Для осаждения покрытий наиболее широко используют на практике цианидные электролиты, так как вследствие высокой катодной поляризации они обладают наивысшей рассеивающей способностью и позволяют получать покрытия с мелкокристаллической структурой, хорошо сцепленные со стальной и цинковой основой. Основные их недостатки — высокая токсичность, требующая выполнения строгих мер безопасности, и большие затраты на обезвреживание сточных вод, а также относительно низкая устойчивость состава электролита при эксплуатации [2].

Имеющиеся на данный момент бесцианидные электролиты меднения не получили широкого практического применения. Исходя из этого, возникает потребность в щелочном бесцианидном электролите, который по своим качествам не уступал бы цианидному электролиту меднения. Одним из возможных способов заменить ядовитые цианиды, является использование фосфорсодержащих

органических кислот в качестве комплексобразователя [3].

### Определение параметров процесса меднения

Объектом исследования является электролит УМ-М1, содержащий ионы меди в виде основного карбоната меди, фосфорсодержащий органический лиганд (в дальнейшем ЛФО2), для корректировки значения pH электролита использовался раствор КОН. Исходя из литературных данных, было исследовано влияние концентрации ЛФО2 на внешний вид (рис. 1) осаждаемых покрытий в угловой ячейке Хулла при токовой нагрузке 0,5 А при заданной концентрации  $Cu^{2+}$  7,5 г/л в пересчёте на металл [3]. В результате была установлена оптимальная концентрация ЛФО2-150 г/л.



**Рис. 1.** Внешний вид медного покрытия, осаждённого в угловой ячейке Хулла при  $I = 0,5 A$ ,  $t = 50^{\circ}C$ ,  $pH = 9,5$ ,  $C(Cu^{2+}) = 7,5 г/л$ ,  $C(ЛФО2) = 150 г/л$

При помощи ячейки Хулла было исследовано влияние pH на внешний вид осаждаемых покрытий. Установлено, что рабочим диапазоном pH является 8,5 – 10,0.

На предварительно подготовленные образцы из сплава ЦАМ 4.1 и алюминия были нанесены медные покрытия. Медные покрытия на указанных подложках обладают хорошей адгезией (1 балл при тесте адгезии [4]).

В разработанном электролите с ростом катодной плотности тока с 0,5 до 2,5 А/дм<sup>2</sup> выход по току снижается с 0,975 до 0,645. Из данных, представленных на рис. 2А, следует, что оптимальным диапазоном плотностей тока является 0,5 ÷ 1,5 А/дм<sup>2</sup>.

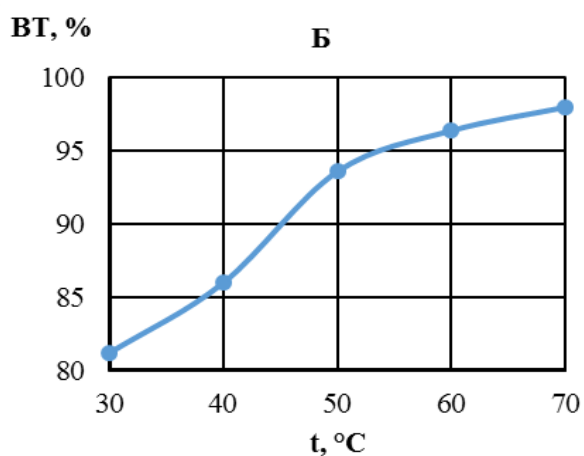
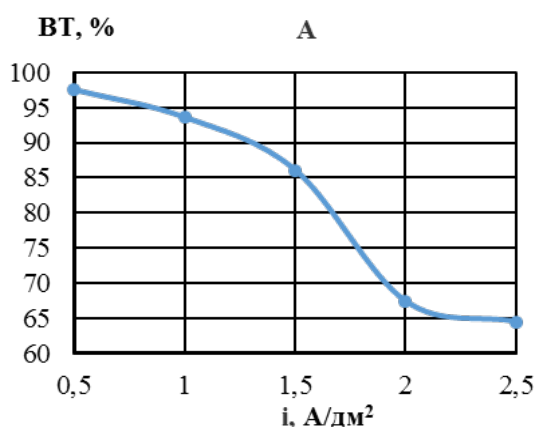


Рис. 2. Зависимость катодного выхода по току от плотности тока (А) и температуры (Б)

С ростом температуры от 30 до 70 °C выход по току увеличивался от 81% до 98% (рис. 2Б). Оптимальным является диапазон температур 50 – 60°C, поскольку при более высоких температурах увеличивается расход энергии, ускоряется испарение воды из электролита, при том, что выход по току возрастает всего на 2-4%.

#### Сравнение разработанного электролита с импортными аналогами

Для сравнения был выбран один из представленных на российском рынке электролит щелочного бесцианидного меднения,

приготовленный в соответствии с инструкцией, и электролит УМ-М1.

**Поляризационные измерения.** На графике (рис. 3) приведены суммарные катодные поляризационные кривые, снятые в электролите УМ-М1 и импортном аналоге. Из графика видно, что кривые являются практически идентичными.

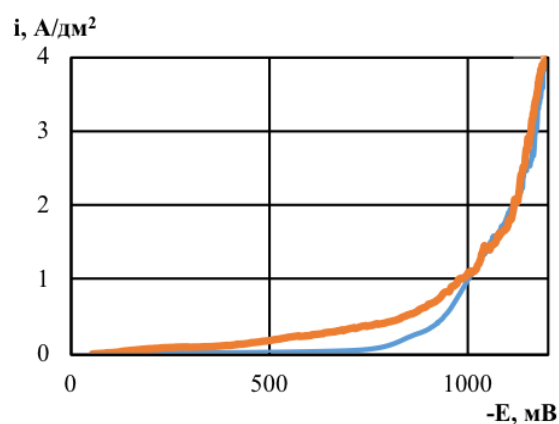


Рис. 3. Суммарные катодные поляризационные кривые 1 – УМ-М1; 2 – импортный аналог

**Рассеивающая способность.** Для определения рассеивающей способности использовали ячейку Херинга-Блюма с внутренними размерами 500x25x50 мм. Рассеивающая способность электролитов оказалась идентичной – 11,5% для УМ-М1 и 11,8% для аналога.

#### Выводы

Разработан щелочной электролит бесцианидного меднения на основе фосфорсодержащего органического лиганда (ЛФО2), который позволяет осаждать компактные хорошо сцепленные с основой покрытия непосредственно на сталь, алюминий и цинк, не уступающие по качеству покрытиям, осаждаемым из цианидного электролита. Электролит по техническим характеристикам и возможностям пригоден в качестве замены токсичному цианидному электролиту. По эксплуатационным характеристикам разработанный электролит не уступает зарубежным аналогам.

#### Список литературы

1. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. Гальванотехника: Справ. изд. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М. А. Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985 - Т. 1, 240 с., ил. Т. 1.
3. Tomaszewski L.C., Tomaszewski T.W. CYANIDE-FREE COPPER PLATING PROCESS, 4469569, Sep. 4, 1984.
4. ASTM D3359 - 09e2 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

УДК 661.13

Попков А.А., Павлов А.В.

## О ВЛИЯНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ БРОНЗЫ НА СВОЙСТВА ЧУГУННЫХ ТОРМОЗНЫХ КОЛОДОК

**Попков Антон Андреевич**, студент кафедры химическая технология органических покрытий;  
**Павлов Александр Владиславович**, к.т.н., доцент кафедры химическая технология органических покрытий,  
email: pavlovav@ystu.ru;  
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия  
150023, Ярославль, Московский просп., д. 88

*Нанесение желтой бронзы на чугунные тормозные колодки электрохимическим методом позволяет значительно улучшить эксплуатационные свойства материала колодок при работе на железнодорожном транспорте.*

**Ключевые слова:** Электролиз, желтая бронза, чугунные тормозные колодки, материал Диафрискт.

## ON THE INFLUENCE OF GALVANIC BRONZE ON THE PROPERTIES OF CAST IRON BRAKE PADS

Popkov A.A., Pavlov A.V.  
Yaroslavl state technical University, Yaroslavl, Russia

*Application of yellow bronze on cast iron brake pads electrochemical method can significantly improve the performance properties of the material pads when working on rail transport*

**Key words:** Electrolysis, yellow bronze, cast iron brake pads, material Diafriskt.

Чугунные тормозные колодки используются, в основном, на пассажирских вагонах железнодорожного транспорта. Они не имеют отказов в работе при умеренных скоростях (до 100 км/час) подвижного состава. Однако в условиях экстренного торможения при скорости 140 км/час и выше они горят открытым пламенем за счёт высокого содержания графита в чугуне. В связи с этим чугунные тормозные колодки не рекомендуется ставить на железнодорожные цистерны, перевозящие различные углеводороды, и на хопперы, транспортирующие уголь и торф.

Европейские тормозные колодки не подвержены возгоранию при скоростях движения много больших, чем 140 км/час, так как основой фрикционного материала является композиция «Диафрискт», близкая по составу к бронзе.

Поэтому для предотвращения возгорания чугунных тормозных колодок в условиях экстренного торможения предложен способ нанесения на поверхность катания колодки гальванического бронзового покрытия. Бронзовое покрытие толщиной до 50 микрон во время торможения легко переходит с поверхности колодки на поверхность катания колеса. При этом изменяется механизм окисления графита в чугуне, и тем самым, устраняется причина возгорания.

Для получения бронзового покрытия выбран электролит бронзирования с добавкой гидрохинона,

обладающий большой рассеивающей способностью. Использование данного электролита (рН=8÷8,3) при комнатной температуре позволяет получать качественные покрытия желтой бронзы в диапазоне плотностей тока от 0,5 до 1,5 А/дм<sup>2</sup> с использованием в качестве растворимых анодов бронзу следующего состава: олово-10%, фосфор-0,1%, остальное – медь [1].

Результаты идентификации бронзового гальванического покрытия с помощью рентгеновской дифрактометрии, полученной на рентгеновском дифрактометре ARL X'Tra, показывают, что в состав бронзового гальванического покрытия входит 79,75% меди, 19,1 % олова, остальное примеси (таблица 1).

В бронзовом покрытии обнаружено 2 фазы: электронное соединение (фаза Юм-Розери 7/4) Cu<sub>3</sub>Sn и твердый раствор олова в меди α – Cu(Sn). Оба соединения находятся в сильно текстурированном состоянии и представлены на рисунке 1.

На рисунке 2 представлен снимок бронзового гальванического покрытия, полученный с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D. Как видно из рисунка 2 толщина гальванического покрытия однородна и равномерна, диапазон изменения толщины составляет от 14,47 до 15,63 микрон [2]. Пустоты между покрытием и материалом отсутствуют.



Таблица 1. Результаты идентификации бронзового гальванического покрытия

Element	Wt %			At %	Wt %			At %	Wt%			At %
C K	0,41	±	0,12	2,25	0,48	±	0,14	2,67	0,32	±	0,10	1,79
N K	0,53	±	0,11	2,51	0,43	±	0,09	2,03	0,47	±	0,10	2,22
O K	0,13	±	0,07	0,55	0,2	±	0,07	0,84	0,21	±	0,07	0,89
AlK	0,21	±	0,05	0,51	0,09	±	0,05	0,23	0,35	±	0,06	0,87
SnL	19,09	±	0,12	10,71	19,01	±	0,13	10,66	18,8	±	0,12	10,55
CuK	79,64	±	0,25	83,47	79,79	±	0,26	83,58	79,84	±	0,24	83,68
Total	100			100	100			100	100			100

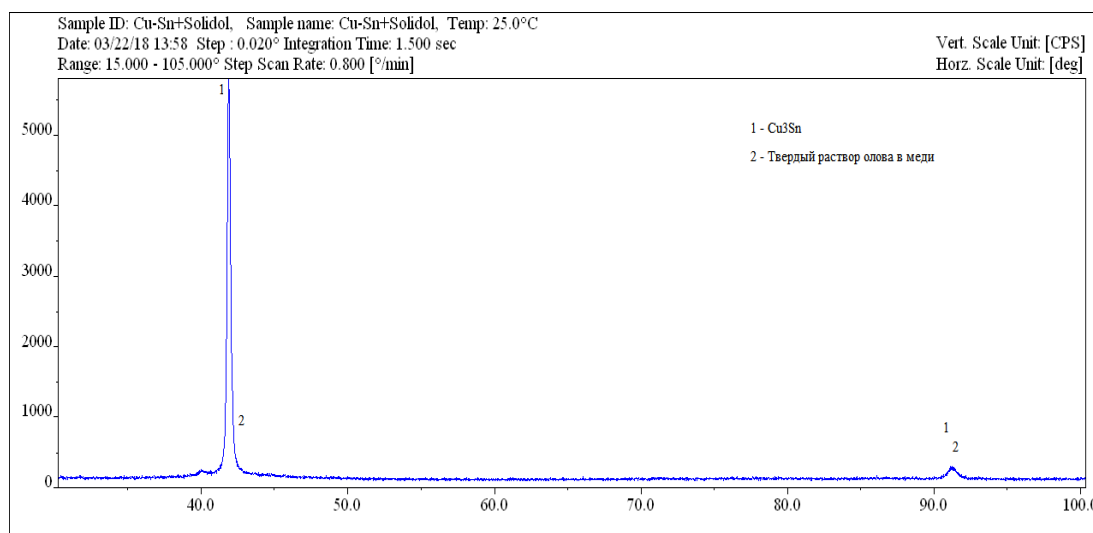


Рисунок 1 – Дифрактограмма пленки медно-оловянного покрытия

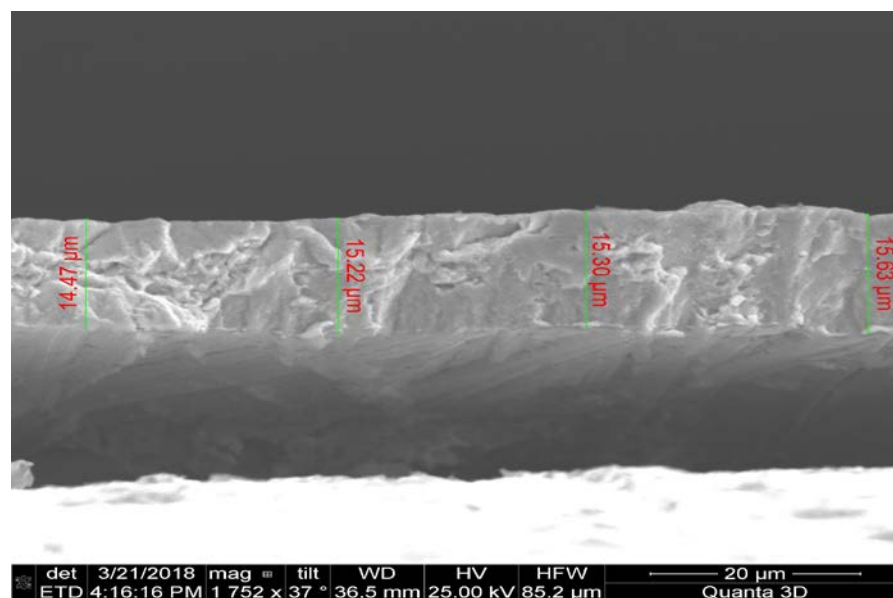


Рисунок 2 – Бронзовое гальваническое покрытие на материале

**Вывод**

Получена желтая бронза путем электрохимического осаждения, которая значительно повышает статус чугунных железнодорожных колодок.

**Список литературы**

1. Попков А.А., Павлов А.В. О роли гальванической бронзы на чугунных тормозных колодках // Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и

аспирантов высших учебных заведений с международным участием: тезисы докл. Всерос. конф. (Ярославль, 18 апреля 2018 г.). – Ярославль, 2018. – С.405-406.

2. Павлов А.В., Попков А.А. О пользе электрохимического бронзового покрытия на каркасе тормозных устройств из спечённых материалов // История и перспективы развития транспорта на севере России: тезисы докл. Всерос. конф. (Ярославль, 13 июня 2018 г.). – Ярославль, 2018. – С.87-89.

УДК 504.06:621.793

Санжаровский А.Ю., Гревцов О.В., Колесников В.А.

## **СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ИТС 36-2017 «ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ И ПЛАСТМАСС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ИЛИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»**

**Санжаровский Александр Юрьевич**, к.т.н., научный сотрудник отдела стандартизации, методологии и оценки НДТ; e-mail: [a.sanzharovskiy@eipc.center](mailto:a.sanzharovskiy@eipc.center);

**Гревцов Олег Владимирович**, к.м.н., начальник отдела стандартизации, методологии и оценки НДТ, Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», 115054, г. Москва, пер. Стремянный, д. 38;

**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, ул. Миусская площадь, д.9.

*В статье представлены особенности разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов», в частности особое внимание уделено вопросам энергоэффективности и ресурсосбережения.*

**Ключевые слова:** *наилучшие доступные технологии, информационно-технические справочники по наилучшим доступным технологиям, обработка поверхностей металлов и пластмасс, воздействие на окружающую среду, энергоэффективность, ресурсосбережение.*

## **REFERENCE DOCUMENT ON BEST AVAILABLE TECHNIQUES ITS 36-2017 'SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS USING ELECTROLYTIC OR CHEMICAL PROCESSES'**

Sanzharovskiy A.Yu., Grevcov O.V., Kolesnikov V.A.\*

Research Institute 'Environmental Industrial Policy Centre', Moscow, Russia

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

*This article presents the features of the reference document on best available techniques ITS 36-2017 «Surface treatment of metals and plastics using electrolytic or chemical processes» development, in particular, special attention is paid to energy efficiency and resource saving.*

**Keywords:** *best available techniques, best available techniques reference documents, surface treatment of metals and plastics, environmental impact, energy efficiency, resource saving.*

Поэтапный переход промышленных предприятий, оказывающих значительное негативное воздействие на окружающую среду, на новую систему государственного регулирования, основанную на технологическом нормировании на основе наилучших доступных технологий (НДТ), будет осуществлен в период с 2019 по 2025 гг. В данный период все предприятия (в соответствии с областями применения НДТ [1]), отнесенные к 1 категории, должны будут получить комплексное экологическое разрешение [2].

Одним из ключевых инструментов перехода отечественной промышленности на принципы НДТ являются информационно-технические справочники по наилучшим доступным технологиям (справочник НДТ). В период с 2015 по 2017 гг. в соответствии с утвержденным Правительством РФ графиком разработки информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям [3] разрабатывались справочники НДТ для различных отраслей промышленности. В том числе в 2017 г. был утвержден справочник НДТ «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием

электролитических или химических процессов» (ИТС НДТ 36) [4]. Подготовка данного справочника НДТ осуществлялась в технической рабочей группе (ТРГ 36) [5], в состав которой вошли как представители научных и экспертных организаций, так и специалисты крупнейших предприятий отраслей промышленности, в которых используются технологии обработки поверхности металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов. Ответственным исполнителем за разработку ИТС НДТ 36, в соответствии с Постановлением Правительства РФ [3], является Минпромторг России.

Согласно Постановлению Правительства РФ от 28 сентября 2015 г. № 1029 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий» [6] к первой категории отнесены предприятия, осуществляющие хозяйственную и (или) иную деятельность, связанную с обрабатывающим производством, на котором выполняются работы: по поверхностной обработке металлов и пластических

материалов (с использованием электролитических или химических процессов в технологических ваннах суммарным объемом 30 куб. метров и более). Электролитические или химические процессы широко применяются на предприятиях таких отраслей, как машиностроение, металлообработка, микроэлектроника, приборостроение, производство изделий для авиа- и судостроения, вооруженных сил и в ряде других.

В соответствии с областью применения ИТС НДТ 36, данный справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности, определяемые согласно общероссийскому классификатору видов экономической деятельности (ОКВЭД 2) ОК 029–2014 (КДЕС Ред. 2) (принят и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 января 2014 г. № 14-ст) [4,7]:

**- Раздел С. Обработывающие производства**

22 Производство резиновых и пластмассовых изделий

22.2 Производство изделий из пластмасс

24 Производство металлургическое

24.10.5 Производство листового холоднокатаного стального проката плакированного с гальваническим или иным покрытием

25 Производство готовых металлических изделий, кроме машин и оборудования

25.2. Производство металлических цистерн, резервуаров и прочих емкостей

25.6 Обработка металлов и нанесение покрытий на металлы; механическая обработка металлов

25.61 Обработка металлов и нанесение покрытий на металлы

26.11 Производство элементов электронной аппаратуры

26.12 Производство электронных печатных плат

29 Производство автотранспортных средств, прицепов и полуприцепов

30 Производство прочих транспортных средств и оборудования

Разработка ИТС НДТ 36 позволила консолидировать информацию о новых и перспективных технологиях, применяемых при обработке поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов, а также представить текущую экологическую ситуацию, экологические аспекты работы предприятий, в том числе уровнях эмиссий загрязняющих веществ.

В рамках процедуры разработки проекта ИТС НДТ 36, в процессе определения технологических процессов, оборудования, технических способов, методов качества НДТ, ТРГ 36 рассматривала их соответствие следующим критериям, установленным постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 [5,8]:

- наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу времени или объем производимой продукции (товара), выполняемой работы, оказываемой услуги

либо соответствие другим показателям воздействия на окружающую среду, предусмотренным международными договорами Российской Федерации;

- экономическая эффективность внедрения и эксплуатации;

- применение ресурсо- и энергосберегающих методов;

- период внедрения;

- промышленное внедрение технологических процессов, оборудования, технических способов, методов на двух и более объектах в Российской Федерации, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Энергоэффективность и ресурсосбережение являются одними из ключевых критериев определения НДТ, поскольку электролитические или химические процессы обработки поверхностей металлов и пластмасс связаны с потреблением значительного количества электро- и тепловой энергии, сырьевых материалов (большого количества различных видов химических материалов (щелочей, кислот, солей, растворителей и др.), металлов, неметаллических, абразивных и вспомогательных материалов).

Электроэнергия используется для питания постоянным током электролизеров и технологических ванн для нанесения электрохимических покрытий от низковольтных преобразователей или выпрямительных устройств; для нагрева растворов ванн до требуемой температуры и поддержания ее в процессе работы ванны; для нагрева воздуха до требуемой температуры и поддержания ее в процессе работы сушильных камер, предназначенных для сушки изделий, обрабатываемых на подвесках и в барабанах в автооператорных линиях; для работы электродвигателей в основном оборудовании (автооператорные и кареточные линии) и вспомогательном (фильтрация, перекачка и перемешивание растворов, промывных вод, электрокар и др.), для освещения и отопления цеха (отделения), для вытяжной и приточной вентиляции и др.

Кроме того, электроэнергия используется в системах регенерации растворов, водоподготовки и водоочистки для питания электрохимических аппаратов (электролизер, электрофлотатор, электрокоагулятор), для насосов высокого давления (обратный осмос, ультрафильтрация), подачи и дозирования реагентов, перемешивания и других операций.

Также большое количество воды используется для промывки обрабатываемых деталей; составления и восполнения растворов основных ванн; промывки оборудования.

Учитывая вышеизложенное, приоритетами отрасли с точки зрения обеспечения высокой энергоэффективности производства становятся [4]:

- внедрение новых энергоэффективных технологических процессов, способов и операций;

- использование современного оборудования, прежде всего выпрямительных устройств и сушилок;
- использование современных устройств для регулирования, контроля и управления процессами обработки поверхности металлов и пластмасс (сила и плотность тока, напряжение, температура раствора), селективной очистки, основным и вспомогательным оборудованием;
- максимальное использование тепловой энергии (теплоты горячей воды, используемой при промывке изделий, а также воды, нагревающейся в системе охлаждения ванн, выпрямителей и др.).

В Российской Федерации разработаны как отраслевые («вертикальные») справочники НДТ, для конкретных отраслей промышленности (областей применения НДТ), так и межотраслевые («горизонтальные»), которые содержат рекомендации относительно наилучших практик и не содержат технологических показателей и маркерных веществ (показателей).

В процессе разработки проекта ИТС НДТ 36 принято решение о межотраслевом характере данного справочника НДТ. Утвержденный справочник НДТ включает обобщенную информацию, сведения общего характера, общие подходы к межотраслевым технологиям, техническим и управленческим решениям по обработке поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов.

Правоприменение данного межотраслевого («горизонтального») справочника НДТ наряду с другими межотраслевыми справочниками НДТ, разработанными в соответствии с Постановлением Правительства РФ [3], в отличие от отраслевых справочников НДТ, в настоящее время недостаточно определено и находится в стадии формирования. Однако информация, представленная в ИТС НДТ 36, позволит предприятиям машиностроения, приборостроения, авиационно-космической отрасли, радиоэлектроники и ряда других отраслей, имеющих в своем составе цеха, участки гальванохимии, производства печатных плат, производства электронных компонентов, а также участки, цеха подготовки поверхности металлов, сплавов (титана, стали, алюминия, меди и других металлов), более рационально и эффективно выстраивать концепцию своего перспективного развития.

Справочник НДТ по обработке поверхностей металлов и пластмасс (ИТС НДТ 36) также имеет

большое значение при принятии решений по модернизации, реконструкции цехов (участков) гальванохимических процессов с целью выбора НДТ с учетом энергоэффективности, ресурсосбережения, экологической безопасности производства, а также государственной политики импортозамещения.

#### Список литературы:

1. Распоряжение Правительства РФ от 24 декабря 2014 г. № 2674-р (ред. от 24.05.2018) «Об утверждении Перечня областей применения наилучших доступных технологий».
2. Федеральный закон от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».
3. Распоряжение Правительства РФ от 31 октября 2014 г. № 2178-р (ред. от 07.07.2016) «Об утверждении поэтапного графика создания в 2015–2017 годах отраслевых справочников наилучших доступных технологий».
4. ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов».
5. Постановление Правительства РФ от 23 декабря 2014 г. № 1458 (ред. от 28.12.2016) «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям».
6. Постановление Правительства РФ от 28 сентября 2015 г. № 1029 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий».
7. Приказ Росстандарта от 31 января 2014 г. № 14-ст (ред. от 29.07.2016) «О принятии и введении в действие Общероссийского классификатора видов экономической деятельности (ОКВЭД2) ОК 029-2014 (КДЕС Ред. 2) и Общероссийского классификатора продукции по видам экономической деятельности (ОКПД2) ОК 034-2014 (КПЕС 2008)».
8. Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 31 марта 2015 г. № 665 «Об утверждении Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии».

УДК 621.357.7

Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Одиноква И.В.

## ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЗОЛОТО-КОБАЛЬТ

**Смирнов Кирилл Николаевич**, к.т.н, доцент, кафедра ТНВиЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru

**Жирухин Денис Александрович** - аспирант

**Архипов Евгений Андреевич** – генеральный директор ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8. Тел. 8-495-978-9442; e-mail: npp-sem@yandex.ru

**Одиноква Ирина Вячеславовна** – к.т.н., доцент, кафедра Детали машин и теория механизмов, МАДИ, Москва, Ленинградский проспект, 64; e-mail: odinokova\_iv@mail.ru

*Цель работы - разработка электролита для осаждения покрытий сплавом золото-кобальт с высокой защитной способностью, а также обладающими хорошими декоративными свойствами.*

**Ключевые слова:** золочение, сплав золото-кобальт, твердость, износостойкость, защитно-декоративные покрытия.

## ELECTROLYTE FOR APPLICATION OF PROTECTIVE-DECORATIVE COATINGS WITH ALLOY GOLD-COBALT

Smirnov K.N.<sup>1</sup>, Arhipov E.A.<sup>1</sup>, Zhiruhin D.A.<sup>1</sup>, Odinokova I.V.<sup>2</sup>

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

2. Moscow Automobile and Road Construction State Technical University, Moscow, Russia

*The aim of the work is the development of electrolyte for precipitation of gold-cobalt alloy coatings with high protective ability, also possessing high decorative properties.*

**Key words:** gilding, gold-cobalt alloy, hardness, wear resistance, protective-decorative coatings

В настоящее время покрытия золотом и его сплавами широко применяются в микроэлектронике, электротехнике ювелирной, декоративно-прикладной и некоторых других отраслях. В зависимости от назначения покрытия могут выполнять различные функции – декоративные, защитные, обеспечение паяемости и микросварки и т.п. [1]. Особое место среди них занимает сплав золото-кобальт, обладающий многими ценными свойствами, речь о которых пойдет ниже [2].

Многие Российские предприятия для нанесения защитно-декоративных покрытий сплавом золото-кобальт (содержание кобальта до 20% масс.) применяют готовые электролиты от зарубежных производителей, например такие как электролит золочения GT-4A, производитель – итальянская компания Legog Group, которую представляет в России ООО "ЛЕГОР ГРУП РУССИЯ".

Электролит золочения GT-4A позволяет наносить твердые блестящие золотые покрытия 20-21 карат (13-17% масс. кобальта) с превосходной устойчивостью к износу и коррозии. Данный продукт обладают следующими преимуществами:

- стабильность работы даже при низкой концентрации золота;
- широкий диапазон значения тока;
- хорошее распределение металла;
- низкоплотные золотые покрытия;
- простота контроля и технического

обслуживания [3].

Однако применение этого электролита влечет за собой следующие проблемы: вероятность прекращения поставок в результате очередных «санкций», длительные сроки поставок, отсутствие сведений о составе раствора. И, наконец, экономический фактор - существенно завышенная стоимость золота, содержащегося в электролите. На данный момент эта цена составляет минимум 5500 рублей за 1 г., в то время как в России можно приобрести дицианоаурат калия в пределах 3000 рублей за г. в пересчете на металл [4].

В связи с вышесказанным некоторые Российские предприятия проявляют интерес к отечественным аналогам импортных электролитов.

Производственная компания «НПП СЭМ.М» (Россия, г. Москва) разработала электролит для осаждения сплава золото-кобальт, аналогичный GT-4A и технологическую инструкцию по его применению. Электролиту и технологии присвоено название «Золото-ЮвЭл 22Кт». Электролит позволяет наносить твердые износостойкие блестящие покрытия сплавом золото-кобальт (20-22 карата) [5].

В составе электролита содержатся следующие компоненты:

- цитрат калия – в качестве дополнительного лиганда и буферизирующего вещества;
- цитрат аммония – в качестве буферизирующего

вещества и электропроводной соли;

- серноокислый кобальт – соль легирующего компонента;

- блескообразующая добавка – водорастворимое ализариновое масло.

Золото вводится в раствор в виде дицианоаурата калия, оптимальное содержание в пересчете на металл 4 г/л, однако работоспособность сохраняется даже при снижении золота до 1,5-2 г/л. рН электролита лежит в пределах 3,5-5,5 единиц, рабочая температура – 18-38 °С, катодная плотность тока 2-6 А/дм<sup>2</sup>. Катодный выход по току в среднем составляет 20%, а скорость осаждения покрытия 0,5 мкм/мин при катодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>. В качестве нерастворимых анодов возможно применение платинированного титана, титана с окисно-рутениевым покрытием или нержавеющей сталь [6].

Покрытия обладают следующими свойствами:

- повышенной твердостью ([HV 0.01] 175-220 единиц) и износостойкостью [7];

- пониженной относительно чистого золота плотностью (16-17 г/см<sup>3</sup>), что приводит к экономии драгоценного металла;

- приятным светло-желтым цветом, соответствующим по характеристикам 2N в соответствии со стандартами NiHS;

- хорошей способностью к пайке и микросварке [8];

- не склонно к окислению до температуры;

- низким и стабильным переходным сопротивлением;

- препятствует диффузии последующего покрытия финишным цветным золотом в подложку из серебряных и медных сплавов.

Совокупность этих свойств позволяет применять данную технологию в радиоэлектронике, а также в ювелирном и декоративно-прикладном производстве.

Производственная компания «НПП СЭМ.М» изготавливает раствор для нанесения покрытий сплавом золото-кобальт, не содержащий драгоценного металла (т.н. «основа электролита»), в который для работы необходимо ввести расчетное количество дицианоаурата калия. Дицианоаурат калия вводится в сухом виде и растворяется при перемешивании раствора. В процессе эксплуатации электролита в него периодически добавляется соль золота на основании анализа или теоретического расчета расхода золота.

Предлагаемая технология прошла лабораторные

испытания на базе опытного производства ООО «Радиокомп» (Россия, г. Москва) – была изготовлена установочная партия корпусов для частотных фильтров с покрытием золото-кобальт. Покрытие толщиной 0,5 мкм обеспечило возможность ультразвуковой сварки для гермовводов и коррозионную стойкость изделия в целом (испытания в камере солевого тумана).

Данное покрытие также было нанесено на несколько изделий волноводной техники ООО «Радиофизика» для создания высокой проводимости волнового сигнала по сложнопрофилированному каналу. Блестящее покрытие сплавом золото-кобальт толщиной 2,5 мкм (т.н. скин-слой) показало хороший результат.

Электролит и техпроцесс «Золото-ЮвЭл 22Кт» прошли опытно-промышленные испытания и с успехом работают в производстве ювелирного завода «Золотая подкова» (Россия, г. Таганрог). В данном случае покрытие наносится на ювелирные изделия из серебра как самостоятельное декоративное светло-золотистое, так и в качестве подслоя для цветного финишного золочения.

#### Список литературы

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Библиотечка гальванотехника. Выпуск 6. Под ред. П.М. Вячеславова. Л., "Машиностроение", 1984
2. Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2008 – Т. XVI, № 3, С. 24-29.
3. Legor Group Russia (Дата обращения 28.08.18) <http://www.legor.com/rus/подразделение-гальваники>.
4. Ювелирный форум “Город Мастеров” (Дата обращения 28.08.18) <http://www.jportal.ru/forum/>
5. Научно-производственное предприятие “СЭМ.М” <http://bestgalvanik.ru/jelektrolity-dlja-juvelirov>
6. Гальванотехника: Справ. Изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
7. ГОСТ 2999 – 75 “Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу”
8. ГОСТ 9.302 - 88 “ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ. Методы контроля”.

УДК 66.092.097.3

Солонин М.Д., Семенова Е.И., Субботин И.С., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Солонин Михаил Дмитриевич, студент 1 курса магистратуры факультета инженерной химии, e-mail: soloninmicha@gmail.com;

Субботин Игорь Сергеевич, студент 4 курса факультета инженерной химии;

Семенова Евгения Игоревна, студент 4 курса факультета инженерной химии;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент 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,  
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

*В последние годы металлические катализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов представляют особый интерес для аэрокосмической промышленности, в виду того, что могут вполне заменить используемые ныне гранулированные (таблетированные) катализаторы, а также катализаторы на основе керамических высокопористых ячеистых материалов.*

**Ключевые слова:** Металлические катализаторы, металлизация высокопористых ячеистых материалов, катализаторы разложения озона, никелирование, кобальтирование, металлические высокопористые ячеистые материалы.

## HIGH-EFFICIENT CATALYSTS FOR THE AEROSPACE INDUSTRY BASED ON HIGH-POROUS CELLULAR METAL MATERIALS

Solonin M.D., Semenova E.I., Subbotin I.S., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In recent years, metal catalysts based on highly porous cellular materials are of particular interest to the aerospace industry, inasmuch as they can completely replace the currently used granular (tabletted) catalysts, as well as catalysts based on ceramic highly porous cellular materials.*

**Keywords:** Metal catalysts, metallization of highly porous cellular materials, ozone decomposition catalysts, nickel plating, cobaltation, metal high porous cellular materials.

Перед подачей воздушной смеси в современные авиационные системы воздухоподготовки производится очистка воздуха от озона с целью предотвращения его попадания в дыхательные пути человека. Известными катализаторами процесса разложения озона являются оксиды переходных металлов никеля, кобальта, марганца и др [1].

Катализаторы для авиационных систем воздухоподготовки должны удовлетворять следующим требованиям: высокая степень конверсии озона, высокая прочность, развитая поверхность, низкое аэродинамическое сопротивление (с учетом расхода воздушной смеси до 20 000 м<sup>3</sup>/час). В настоящее время для разложения озона используют гранулированные (таблетированные) оксиды металлов, либо керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) с нанесенными слоями оксидов металлов. Оба типа катализаторов не вполне удовлетворяют предъявляемым требованиям в силу присущих им недостатков [2]. Гранулированные катализаторы характеризуются недостаточно развитой поверхностью, высоким аэродинамическим сопротивлением, а также истираемостью, из-за которой они могут уноситься из зоны реакции. Керамические ВПЯМ характеризуются недостаточной прочностью и невысокой степенью конверсии на них озона.

В связи с изложенным, создание прочных и высокоэффективных катализаторов реакции разложения озона в воздушной смеси, подаваемой в авиационные системы воздухоподготовки, является

одной из актуальных задач современной авиационной отрасли.

Перспективным способом решения проблемы является создание **металлических** ВПЯМ с последующим формированием на них слоя каталитически активных оксидов металлов (Ni, Co и др.). Металлические ВПЯМ могут быть получены металлизацией вспененного полимера, например, пенополиуретана (ППУ), с последующим обжигом с целью удаления пенополиуретана и формирования на поверхности металлического каркаса каталитически активного оксидного слоя [3].

Для испытаний использовались цилиндрические пенополиуретановые образцы с PPI (Pore per inch) равным 10 и площадью поверхности 1 дм<sup>2</sup>.

Подготовка этих образцов включала следующие стадии [4]: обезжиривание в растворе 10% NaOH в течение 3 минут, промывка в дистиллированной воде, формирование токопроводящего слоя на поверхности ППУ погружением образца в токопроводящий клей Контактол (двукратно), сушка в сушильном шкафу при 65 °С в течение получаса, активация образца в 10% растворе серной кислоты. На рис 1. Приведена фотография образца после стадий подготовки.

С учетом предварительных экспериментов с плоскими образцами из полиуретана для металлизации были выбраны электролиты на основе хлоридов или сульфатов никеля или кобальта, составы которых приведены в таблице 1 [5].



Рис. 1. Подготовленный к металлизации образец

Таблица 1. Составы электролитов

№ электролита	Компонент	содержание, г/л	pH	ик, А/дм <sup>2</sup>
1	NiCl <sub>2</sub> HCl(37%)	200÷250 50÷100	1-2	5
2	NiSO <sub>4</sub> NiCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	240÷340 30÷60 30÷40	1-3	0,5- 6,0
3	CoSO <sub>4</sub> NaCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	250÷350 20÷40 30÷40	1-3	2-15

С учетом площади ВПЯМ и плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>, рекомендуемой для электролита 1, была посчитана сила тока и осуществлен электролиз при этой силе тока с целью получения никелевого покрытия на образце. Однако получить покрытие в таких условиях не удалось. Как видно из приведенной на рис.2А. фотографии, в этом случае происходило осаждение соединений никеля на образце. По-видимому, из-за неравномерности токопроводящего слоя, истинная поверхность образца была существенно ниже расчетной, и, следовательно, истинная плотность тока была выше ожидаемой, поэтому происходило резкое защелачивание в приграничной зоне и высаливание на образце соединений никеля. Для исключения этого явления, мы перешли на осаждение при постоянном напряжении, значение которого (4 В) было подобрано опытным путем. Было установлено, что по мере осаждения первых слоев покрытия, то есть по мере увеличения электропроводности основы, плотность тока постепенно возрастает до 5 А/дм<sup>2</sup>. На рис.2Б приведена фотография образца, никелированного в этих условиях. За 9 ч удалось осадить покрытие массой 7,5 г, что примерно соответствует толщине 180 мкм.

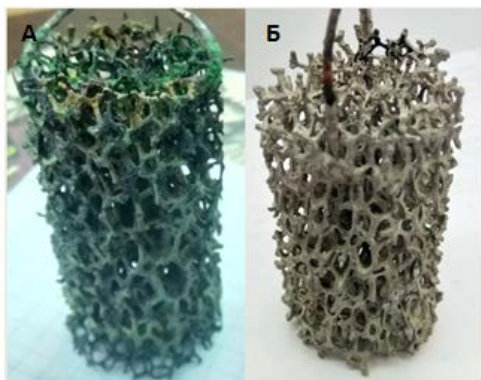


Рис. 2. Никелированные образцы А – гальваностатический режим; Б – потенциостатический режим

Было установлено, что катодный выход по току в данных условиях составляет примерно 20% для

хлоридного и 90-98 % для сульфатного электролитов соответственно. Поскольку ВТ в хлоридном электролите очень низок, для получения образцов с покрытием толщиной 200-300 мкм потребуется слишком много времени. ВТ по току в сульфатном электролите в (кривая Б) существенно выше, поэтому нами была сделана попытка формирования покрытий в этом электролите. За 5 часов электролиза при напряжении 4,0В осадилось покрытие толщиной 135 мкм, т.е. несмотря на существенно больший ВТ во втором электролите, продолжительность формирования покрытий нужной толщины сократилась незначительно. По-видимому, это объясняется слишком медленным формированием первых токопроводящих слоев в менее агрессивном сульфатном электролите. Возможно, в дальнейшем для сокращения продолжительности электролиза следует использовать 2 электролита: в первом формировать токопроводящие слои, а затем доращивать до необходимой толщины в сульфатном растворе.



Рис.3. Кобальтированный образец

Аналогичные закономерности были установлены и для электролита кобальтирования. Покрытие толщиной 230 мкм на вспененном ППУ удавалось осадить в нем за 300 мин электролиза при напряжении на ванне 9,0 В (рис. 3).

Было установлено, что по мере роста толщины никелевого и кобальтового покрытий происходит существенное развитие их поверхности. Например, с ростом толщины никелевого Пк от 3 до 50 мкм Ra возрастает с 3,49 до 7,25 единиц шероховатости, т.е. примерно в 2 раза. Это является положительным фактором для свойств будущего катализатора, поскольку увеличивается поверхность контакта с катализируемой средой.

### Список литературы

1. Катализаторы импортозамещения//Е. З. Голосман, С. А. Волченкова, НефтеГазоХимия, 18-я международная выставка, 2017. – 41-51 с.
2. Разработка технологий очистки газовых выбросов каталитическим дожиганием на пеноматериалах//Леей С.Р. – М., Вестник МГСУ, 2009. – 136-138 с.
3. Панасюгин А. С., Ломоносов В. А., Сморгы О. Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентиляционных выбросов, образующихся при использовании азотсодержащих формовочных смесей//Литьё и металлургия. 2014. 25-29 с.
4. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л., 1977 – 80с.
5. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.



УДК 546.812: 546.562

Холодкова А.Г., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**ЩЕЛОЧНОЙ БЕСЦИАНИСТЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ БРОНЗИРОВАНИЯ**

**Холодкова Анна Григорьевна**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;  
**Серов Александр Николаевич**, к.х.н., главный технолог АО «Евроэкопласт» ул. Дербеневская, д. 20;  
**Григорян Неля Сетраковна**, к.х.н., доцент 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  
 125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

*Разработан щелочной бесцианистый электролит бронзирования, позволяющий осаждать однородные по химическому составу покрытия (10 – 20% олова) на сложнопрофилированных поверхностях.*

**Ключевые слова:** бесцианистое бронзирование, фосфорорганические соединения, двухвалентное олово.

**CYANIDE-FREE ALKALINE BRONZING ELECTROLYTE**

Kholodkova A.G., Serov A.N.\*, Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

\*АО “Evroekoplast”, Moscow, Russia

*Cyanide-free alkaline bronze plating electrolyte is developed. Using the electrolyte deposition of bronze layers (10-20% Sn) at 0,05 – 2,5 A/dm<sup>2</sup> is possible.*

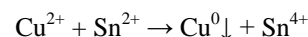
**Keywords:** Cyanide-free alkaline bronze plating, organophosphorus compounds, divalent tin ions.

Бронзовые покрытия, содержащие 10 – 20% олова, находят применение в качестве подслоя вместо никеля и меди при защитно-декоративном хромировании; как защитные покрытия при работе стальных изделий в холодной и кипящей водопроводной воде; для местной защиты стальных деталей при азотировании; при покрытии вкладышей подшипников; для замены серебра при пайке; для декоративной отделки различных изделий[1-3]. Для электрохимического осаждения бронзовых сплавов наибольшее распространение получили цианидно-станнатные электролиты. Несмотря на хорошие технологические характеристики, данные электролиты чрезвычайно токсичны. Электролиты, не содержащие в своем составе СДЯВ, либо обеспечивают получение покрытий требуемого качества лишь в очень узких диапазонах технологических параметров, либо нестабильны по составу.

Из литературы известно о возможности применения для электроосаждения меди комплексных щелочных электролитов на базе фосфорорганических лигандов с различным числом функциональных групп [4]. Исследовалась модификация подобных электролитов солями двухвалентного олова. Осаждение покрытия производилось в угловой ячейке Хулла объемом 250 мл в течение 15 минут при силе тока 0,5А. Перемешивание электролита осуществлялось сжатым воздухом. Для поддержания требуемой температуры процесс осаждения сплава проводился в термостатированной ячейке.

На первом этапе было исследовано влияние соотношения концентраций металлов в электролите на состав осаждающихся покрытий при различных плотностях тока. Установлено, что при мольном соотношении Cu(II):Sn(II) равном 7, в диапазоне катодных плотностей тока 0,05 – 2,5 А/дм<sup>2</sup> осаждаются бронзовые покрытия, содержащие 10 – 20% олова, при этом их состав практически не зависит от катодной плотности тока.

При использовании фосфорорганического лиганда с двумя функциональными группами (ЛФО-2), электролит бронзирования теряет свои свойства в результате протекания реакции:



С целью повышения стабильности электролита исследовалось введение в электролит второго лиганда – ЛФО-3. Для электролитов со смешанным лигандом проведены исследования влияния условий осаждения на состав и качество осаждающихся покрытий. Введение ЛФО-3 в состав электролита оказало положительный эффект на стабильность электролита, однако полностью исключить разложение электролита удалось только при полной замене ЛФО-2 на ЛФО-3. При этом замена лиганда ЛФО-2 на ЛФО-3 оказывает лишь незначительное влияние на зависимость состава сплава от катодной плотности тока.

Установлено, что содержание олова в покрытии мало зависит от катодной плотности тока во всем исследованном диапазоне катодных плотностей тока при любых рассмотренных условиях осаждения. Выявлено, что получение покрытия требуемого состава и качества возможно только при перемешивании и температуре 55°С.

**Список литературы**

1. Ф. Ф. Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галь и др. Под редакцией А. М. Гинберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. «Прикладная электрохимия» (учебник). Под ред. д.т.н. проф. Томилова А.П. – 3-е. изд., перераб. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
3. Синдеев Ю.Г., Гальванические покрытия. Феникс, 2000 – 256 с.
4. Патент RU 2652328 С1. Электролит для электролитического осаждения меди. Приоритет 06.07.2017. Опубликовано 25.04.2018

УДК 621.357.7

Шувалов Д.А., Архипов Е.А., Григорян Н.С., Жирухин. Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ****Шувалов Дмитрий Александрович**, студент 4 курса факультета инженерной химии, e-mail: dmitrishuvalov1996@gmail.com**Архипов Евгений Андреевич**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии**Григорян Неля Сетраковна**, к.х.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии**Жирухин Денис Александрович**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии**Смирнов Кирилл Николаевич**, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов**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, Миусская площадь, д. 9

*Цель работы - поиск поверхностно-активных веществ в качестве добавок для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с целью улучшения качества получаемых кадмиевых покрытий. Также задачей исследования ставится оптимизация уже известного состава сульфатно-аммонийного электролита кадмирования (по ГОСТ) и улучшение его технологических характеристик. В результате исследования был разработан новый состав электролита кадмирования и определен его режим работы, позволяющий осаждать кадмий в широком диапазоне рабочих плотностей тока с высоким выходом по току. Разработанный электролит является техническим решением поставленной задачи в данной работе.*

**Ключевые слова:** кадмий, кадмиевые покрытия, электролит кадмирования, кадмирование, блескообразующая добавка, поверхностно-активные вещества.

**RESEARCH OF THE PROCESSES OF ELECTRODENSION OF CADMIUM COATINGS**

Shuvalov D.A., Arhipov E.A., Grigoryan N.S., Zhiruhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A.,

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

*The aim of the study is to find out surfactants, that can be used as additives for the sulfate - ammonium electrolyte of cadmium plating in order to improve the quality of the resulting cadmium coatings. Also, the task of the study is to optimize the already known composition of the sulfate-ammonium electrolyte of cadmium plating (according to GOST) and improve its technological characteristics.*

*As a result of the study, a new composition of the electrolyte of cadmium plating was developed and its operating mode was determined, which allows to precipitate cadmium in a wide range of operating current densities with high current output. The developed electrolyte is a technical solution to the problem in this work.*

**Key word:** cadmium, cadmium surfaces, the electrolyte of cadmium plating, cadmium plating, brightening agent, surface-active substances.

Основное назначение кадмиевых покрытий — защита стали от коррозии в условиях морского климата. Кадмий по сравнению с цинком, обладает большей коррозионной стойкостью в средах, содержащих хлорид-ионы, и защитные кадмиевые покрытия до сих пор не нашли себе достойной замены и востребованы во многих стратегически важных отраслях промышленности.

Из электролитов кадмирования широкое распространение получил сульфатно-аммонийный электролит с трилоном Б, смачивателем и добавкой диспергатором НФ. Он позволяет осаждать гладкие светлые мелкокристаллические покрытия даже на сложнопрофилированные изделия, имеет хорошую кроющую способность, но имеет также и ряд недостатков: узкий диапазон рабочих плотностей тока, сложность состава, низкое качество вводимых добавок. Задача данной работы состояла в оптимизации состава сульфатно-аммонийного электролита и улучшении его технологических характеристик.

В качестве исходного электролита был выбран сульфатно-аммонийный электролит по ГОСТ 9.305-86, состав и технологические характеристики которого указаны в таблице 1.

**Табл.1 Состав и технологические характеристики электролита**

Компоненты и режим работы

Кадмий серноокислый, г/л	40-60
Аммоний серноокислый, г/л	240-260
Препарат ОС-20, г/л	0,7-1,2
Диспергатор НФ технический (марка Б), г/л	50-100
Уротропин технический, г/л	15-20
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,2-1,5
Температура, °С	25-30
pH	4-6

В процессе поиска поверхностно-активных веществ в качестве добавок для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования было исследовано влияние веществ различной природы на внешний вид покрытий, полученных на ячейке Хулла. Было установлено положительное действие добавки ЦКН-05. При использовании данной добавки улучшается качество получаемых покрытий и значительно увеличивается диапазон рабочих плотностей тока сульфатно-аммонийного электролита.

ЦКН-05 представляет собой продукт конденсации гексаметилентетрамина с дихлорэтаном, относится к классу поликонденсационных гетероциклических четвертичных аминов. Введение в электролит ЦКН-05 улучшает качество осаждаемых покрытий, а именно увеличивает поляризацию катода и выполняет роль электрохимически активного выравнивающего агента.

Оптимальную концентрацию добавки подбирали с помощью тестирования электролита в ячейке Хулла. концентрация добавки ЦКН-05 ниже 7 мл/л в электролите приводит к резкому ухудшению кроющей способности. При увеличении концентрации ЦКН-05 до 15 мл/л качество покрытий, осаждаемых на пластинке, возрастало, в дальнейшем же качество покрытий не улучшалось и применять концентрацию выше 15 мл/л было нецелесообразно.

Тестирование показало, что добавка ЦКН-05 позволяет получать компактные полублестящие покрытия в широком диапазоне плотностей тока (0,05-5 А/дм<sup>2</sup>). При более высоких плотностях тока осаждается шероховатое покрытие с плохой адгезией, а при еще большем увеличении – порошкообразное.

Также с помощью теста Хулла были исследованы зависимости свойств покрытий от pH и температуры электролита и определены их оптимальные интервалы, при которых осаждается покрытие удовлетворительного качества - pH=3-5 и 15-40°C.

По представленным характеристикам стоит отметить, что электролит работает в более широком температурном диапазоне, чем электролит по ГОСТ. Понижение температуры приводит к снижению рабочих плотностей тока. Повышение температуры выше допустимого предела приводит к образованию крупнокристаллического покрытия, т.е. ухудшается его качество. Также отклонение от пределов pH приводит к ухудшению качества покрытия, как в случае понижения показателя, так и превышения.

После проведения поляризационных изменений были получены кривые, характеризующие влияние добавок на каждый из исследуемых электролитов, а также получены парциальные кривые осаждения кадмия в потенциодинамическом режиме.

В присутствии добавок увеличивается поляризация и поляризуемость электролитов. Однако электролит по ГОСТ имеет меньшую катодную поляризацию и поляризуемость, чем электролит с добавкой ЦКН-05. Разница в устройстве поляризационных кривых в электролитах без добавок с их наличием подтверждает эффективное действие подобранных поверхностно-активных веществ.

Были исследованы зависимости ВТ от плотности тока. При низких плотностях тока выхода по току в электролитах очень высоки (ВТ=100%). Однако, в электролите по ГОСТ ВТ резко снижается при плотностях тока превышающих рабочий предел. Связано это с образованием порошкообразного кадмиевого покрытия, обладающего плохой адгезией. В разрабатываемом электролите наблюдается более плавное снижение ВТ с увеличением плотности тока.

Показатель рассеивающей способности по металлу при  $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$  в электролите с добавкой ЦКН-05 несколько ниже, чем в электролите по ГОСТ.

Шероховатость покрытий, полученная из исследуемых электролитов, свидетельствует о том, добавка ЦКН-05 способствует равномерному росту кристаллов кадмия на покрываемом изделии. При малых плотностях тока в разрабатываемом электролите осадки кадмия более гладкие и мелкокристаллические, что доказывают показатель и поляризационные измерения.

На основе полученных результатов можно установить состав и режим работы электролита с ЦКН-05 (табл.2)

Табл.2 Состав и режим работы разработанного электролита

Компоненты и режим работы	
Кадмий серноокислый, г/л	50
Аммоний серноокислый, г/л	250
ЦКН-05, мл/л	15
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,05-5
Температура, °С	15-40
pH	3-5

Таким образом, была подобрана эффективная добавка ЦКН-05, при введении которой в электролит значительно увеличивается интервал рабочих плотностей тока (0,05-5 А/дм<sup>2</sup>) получения качественных покрытий. Определены оптимальные условия для работы сульфатно-аммонийного электролита кадмирования, определена оптимальная концентрация добавки ЦКН-05 (15 мл/л), установлен диапазон рабочих плотностей тока, что позволяет осаждать кадмий с высоким ВТ. Разработанный электролит кадмирования, позволяет получать компактные полублестящие покрытия в значительном интервале рабочих плотностей тока при значительном увеличении температурного предела.

#### Список литературы

- Бурдина Е.И. Кинетика электроосаждения, структура и свойства металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля. - Ростов-на-Дону: Изд-во южного федерального университета, 2014. – 149с.
- Гальванотехника для мастеров: Справ.изд. В ирбилис С. Пер. с польск; Под ред. А. Ф. Иванова. – М.: Металлургия, 1990. -208 с.
- 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.Ильин В.А.
- Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Изд. 5-е, перераб. и доп. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние.1983. - 87 с. (Б-чка гальванотехника/Под ред. П.М.Вячеславова. Вып.2).
- ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – М. Изд. –стандартов, 1986. – 105 с.
- Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А.. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум: учеб. пособие .- М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 150

УДК 620.197.2: 621.794.61

Щербина Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЧЕРНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Щербина Екатерина Александровна, аспирант 1 курса факультета инженерной химии;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: [abr-aleksey@yandex.ru](mailto:abr-aleksey@yandex.ru);

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент 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, Москва, Россия

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

*В процессе работы разработаны два способа формирования черных слоев на химических никелевых покрытиях. Установлено, что в процессе обработки химических никелевых покрытий происходит увеличение шероховатости и пористости покрытий. Показано, что в состав покрытий входят оксиды никеля NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фосфаты никеля. Установлено, что термообработка увеличивает износостойкость и защитную способность покрытий.*

**Ключевые слова:** химическое никелирование, черные никелевые покрытия, защитно-декоративные покрытия, Ni-P покрытия, композиционные покрытия.

## STUDY OF THE PROCESS OF PRODUCING CHEMICAL NICKEL BLACK COATINGS

Shcherbina E.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

*In the process of work, two methods for the formation of black layers on chemical coatings have been developed. It is revealed that during the processing of black coatings, the roughness and porosity of the coatings increase. It is shown that the composition of the coating includes nickel oxides NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nickel phosphates. It is established that heat treatment increases the wear resistance and protective ability of coatings.*

**Keywords:** chemical nickel plating, black nickel coatings, protective-decorative coatings, Ni-P coatings, composite coatings.

Светопоглощающие покрытия применяются в электронно-оптических системах, в приборостроении для снижения рассеянного светового фона, а также при изготовлении приемников излучения, преобразователей солнечной энергии в тепловую, устройств оптической обработки информации и т.д.

Обычно поглощающие поверхности гелиоприемных устройств покрываются черным хромом, что придает поверхности стальных или алюминиевых изделий хорошие поглощающие свойства [1,2]. Осаждение хромовых покрытий на сталь является сложной технологической задачей. Еще сложнее наносить хром на поверхность алюминия. Кроме того, хромирование – весьма энергоемкий процесс. Для получения хромового покрытия нужно затратить в среднем в 3 раза большее количество электричества, чем для нанесения других гальванических покрытий. Следует отметить также, что хромовое покрытие плохо защищает сталь от коррозии из-за высокой пористости, больших внутренних напряжений, вызывающих склонность к растрескиванию покрытия [1].

Черные никелевые покрытия применяются в качестве защитно-декоративной отделки в различных областях промышленности. Такие

покрытия используются для декоративной отделки различных изделий, что обусловлено более высокой их твердостью и прочностью по сравнению с оксидными пленками [3-7].

Черное никелевое покрытие поглощает электромагнитное излучение, что может быть вызвано наличием диспергированных в массе металлического никеля гидроксида цинка и сульфидов никеля и цинка [2-4]. Применяемые процессы «чёрного никелирования» имеют такие недостатки, как низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и слабое сцепление с покрываемым металлом, особенно при нанесении на сталь. Как правило, при осаждении чёрного никелевого покрытия применяют предварительное нанесение подслоя меди или матового никеля. Толщина чёрного слоя не превышает 0,5-1,0 мкм. Коррозионная стойкость покрытия определяется в основном коррозионной стойкостью подслоя.

Альтернативой данным технологиям может служить формирование черных покрытий на поверхности химически осажденного никеля. Исследованию данного процесса посвящена настоящая работа.

Известно, что формирование черных Ni-содержащих покрытий проходит в два этапа: на первой стадии осаждается Ni-P пленка, а на второй с

помощью травления в азотной кислоте или анодного травления в фосфорной кислоте, поверхности приобретает черный цвет.

Формирование Ni-P покрытия производилось в растворе следующего состава: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 35 г/л; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 25 г/л; CH<sub>3</sub>COONa 18 г/л; молочная кислота 34 г/л; лимонная кислота 5 г/л. Пленка Ni-P осаждалась в течение 3 часов при температуре 92-94 °С и pH 5,3-5,5.

В дальнейшем исследовались две возможности придания черного цвета покрытиям, сформировавшимся на первом этапе.

Исследована возможность придания химическому никелевому покрытию черного цвета путем травления в азотной кислоте. Была найдена зависимость цвета полученной пленки от концентрации и продолжительности процесса. Установлено, что максимально черный цвет на покрытиях удается получить при концентрации азотной кислоты от 6 моль/л и выше, продолжительность обработки при этом должна составлять не менее 5 минут. Следует отметить, что повышение температуры раствора выше 45 градусов

нежелательно, так как цвет становится менее глубоким, а при температуре ниже 35 градусов покрытие не формируется.

Как и следовало ожидать, шероховатость в процессе травления возрастает с 0,5 до 0,7 мкм.

Фотографии поверхности, полученные на электронном растровом микроскопе, свидетельствуют о том, что процесс травления сопровождается образованием микроскопических конических пор, перпендикулярных к поверхности. Диаметр пор, глубина и расстояние между ними варьируются от доли микрометра до нескольких микрометров или примерно от одной до нескольких длин волн видимого света. Следовательно, истинная поверхность, поглощающая видимый свет, намного превосходит геометрическую поверхность образца, что придает ей черный цвет.

Как видно из рис. 1, Ni-P покрытие до травления имело толщину 30 мкм (рис. 1а). После травления толщина снизилась до 7 мкм, из которых на сформированный черный слой приходится 2-3 мкм (рис. 1б). Таким образом, стравливается более 20 мкм покрытия, полученного на первом этапе.

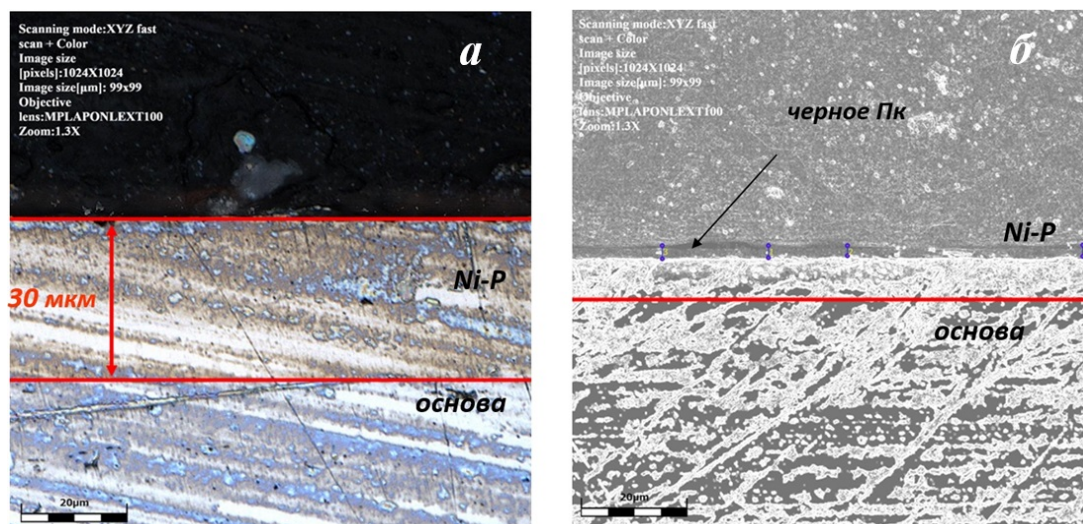
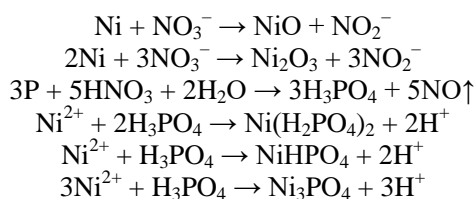


Рисунок 1. Поперечный шлиф Ni-содержащих покрытий до (а) и после (б) травления в азотной кислоте

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что на поверхности присутствуют оксиды двух- и трехвалентного никеля, а также фосфаты никеля.

С учетом полученных данных можно предположить, что в процессе формирования покрытия протекают следующие реакции:



Таким образом, обработка в азотной кислоте позволила получить покрытия черного цвета, но существенным недостатком этого процесса является большая потеря никеля при стравливании.

Была также исследована возможность получения черных покрытий с помощью анодной обработки в растворе фосфорной кислоты.

Исследована зависимость цвета покрытия от концентрации фосфорной кислоты и напряжения на ванне. Показано, что черные покрытия в данном случае получаются при концентрации H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2,7 моль/л и напряжении 1,1-1,3В в течение 9 минут при температурах 20-40 °С.

Были изучены показатели шероховатости поверхности после анодной обработки в фосфорной кислоте. Показано, что шероховатость в ходе анодной обработки возрастает с 0,5 до 0,7 мкм.

Фотографии, полученные с помощью электронного растрового микроскопа, показывают, что количество пор на поверхности существенно увеличивается.

Установлено, что толщина покрытия в ходе анодной обработки уменьшается с 30 до 12 мкм. При

этом толщина черного слоя составляет 0,4 мкм (рис. 2).

Индивидуальный спектр никеля показал, что в состав черной пленки входят NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также фосфаты никеля.

Таким образом, можно предположить, что в процессе анодной обработки в растворе фосфорной кислоты протекают следующие реакции:

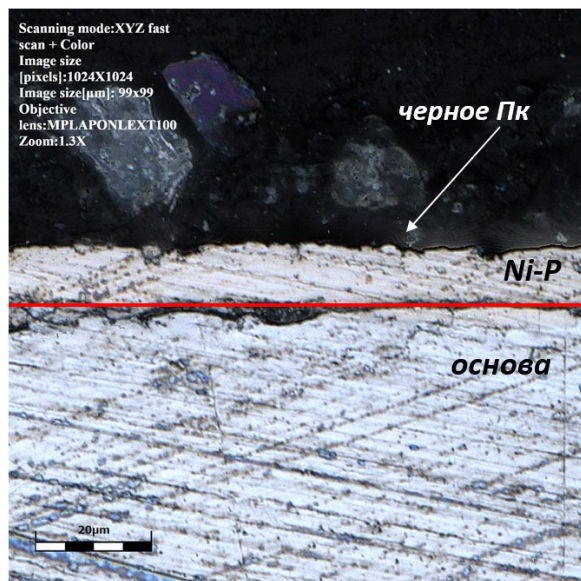
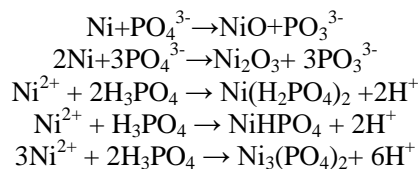


Рисунок 2. Поперечный шлиф Ni-содержащих покрытий после анодирования в фосфорной кислоте

Следует отметить, что при данных способах обработки формировались мажущиеся черные покрытия. Устранить это явление удалось с помощью последующей термообработки покрытий в указанных условиях: 1) 220-280 °С в течение 30-180 минут (для азотной кислоты);

2) 190-240 °С в течение 30-180 минут (для фосфорной кислоты).

Кроме того, было установлено, что в процессе термообработки увеличивается шероховатость покрытий в обоих случаях. При этом, при анодировании в фосфорной кислоте развитие поверхности происходило в меньшей степени, чем при травлении в азотной (рис. 3).

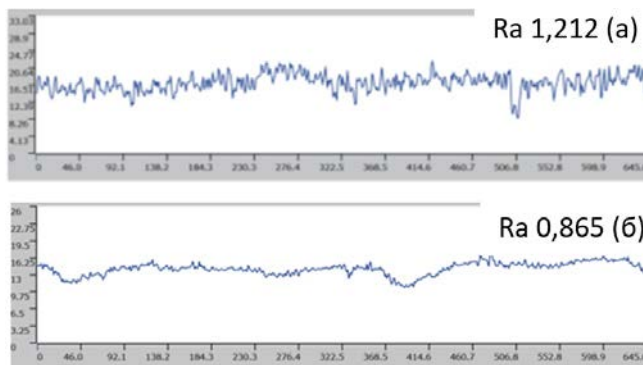


Рисунок 3. Шероховатость поверхности Ni-P покрытия после травления в азотной кислоте (а) и после анодирования в фосфорной кислоте (б) с последующей термообработкой

Была исследована износостойкость черных покрытий. Оценивалось количество оборотов абразивного диска до появления первых признаков истирания покрытия на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Оказалось, что наибольшей износостойкостью обладают покрытия, полученные с помощью анодирования в фосфорной кислоте с последующей термообработкой.

Коррозионные испытания показали, что эти покрытия обладают и наибольшей защитной способностью.

Таким образом, в итоге проделанной работы предложены два способа формирования черных слоев на химических Ni-P покрытиях.

#### Список литературы

1. Руденко М.Ф., Кравцов Е.Е., Идиатулин С.А. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1998. № 7. С. 33-35.
2. J. Takadom // The European physical journal applied physics. 2010. № 52. P 30401 (p1-p7).
3. N. Karupiah, S. John, S. Natarajan, V. Sivan, Bull. Electrochem. 18, 295 (2002).
4. S. John, N. Karupiah, in Proc. VIII Tamil Sciences Congress, MS University, Tirunelveli. 1998, p. 57.
5. C.L. Aravinda, P. Bera, V. Jayaram, A.K. Sharma, et-al // Mater. Res. Bull. 2002. №37, pp 397.
6. C.L. Aravinda, S.M. Mayanna, P. Bera, V. Jayaram, et-al // J. Mater. Sci. 2002. №21, pp 205.
7. Saher Shawki, Sana Mikhail, Black Nickel Coatings for Solar Collectors // Materials and Manufacturing Processes. 2000. Vol.15. No.5. 737-746.

УДК 541.64

Григоренко Р. И., Сучкова Е. В., Федосеев А.П., Семенов Г.М.

**СИНТЕЗ БЛОЧНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РЗМ ДЛЯ КОНВЕРСИИ СО****Григоренко Роман Игоревич**, аспирант 1-го года обучения кафедры общей химической технологии, e-mail: [roman.grigorenko2016@yandex.ru](mailto:roman.grigorenko2016@yandex.ru),

Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20;

**Сучкова Елена Валентиновна**, к.т.н., доцент кафедры общей химической технологии;**Федосеев Александр Павлович**, к.т.н., доцент кафедры общей химической технологии;**Семенов Геннадий Михайлович**, д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии;

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

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

*Разработка каталитически активного покрытия для низкотемпературного окисления монооксида углерода. Исследование морфологических и текстурных характеристик носителя. Изучение реакции окисления СО в присутствии катализатора на основе композиции из редкоземельных металлов.***Ключевые слова:** блочные катализаторы, окисление СО, катализатор, РЗМ.**SYNTHESIS OF BLOCK OXIDE CATALYSTS BASED ON REM FOR CONVERSION CO**

Grigorenko R. I., Suchkova E. V., Fedoseev A. P., Semenov G. M.

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

*Development of a catalytically active coating for low-temperature oxidation of carbon monoxide. Investigation of the morphological and textural characteristics of the carrier. A study of the oxidation of CO in the presence of a catalyst based on a rare earth metal composition.***Keywords:** block catalysts, CO oxidation, catalyst, REM.

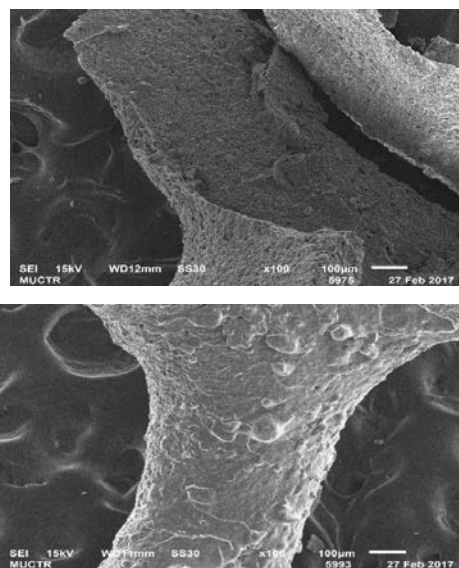
Наиболее экологически эффективным и перспективным способом нейтрализации является метод каталитической детоксикации, основанный на применении гетерогенных катализаторов, обеспечивающих перевод в двуокись углерода, пары воды и газообразный азот [1]. Проводятся исследования, направленные на усовершенствование уже работающих трехмаршрутных или полифункциональных катализаторов на основе благородных металлов.

Нанесение активной подложки – очень важная стадия получения катализатора на основе блочных высокопроницаемых ячеистых материалов.

Модифицирование поверхности ВПЯМ осуществляли методом мультислойной пропитки раствором алюмозоля (конц. 5% масс.) с последующей термообработкой, которая позволяет получить на поверхности перемычек ВПЯМ покрытие в виде подложки из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Алюмозоль применяется при получении полировальных суспензий, различных покрытий, при производстве термостойких фильтров и катализаторов, как источник получения активной  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Полученные образцы исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для сравнения представлена структура перемычек для этих образцов с нанесенным оксидом алюминия в форме  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1).

После нанесения алюмозоля и термообработки поверхность перемычек ВПЯМ определяется поверхностью  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , удельная поверхность которого достигается  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ .



**Рис. 1. Керамические образцы R30: а – без нанесения алюмозоля; б – с нанесением  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Структурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции десорбции азота при температуре 77 К, полученных объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор ( $V_n$ ) –  $t$  методом, средний диаметр мезопор ( $D_n$ ) – методом ВЈН по десорбционной ветви изотермы.

**Таблица 1. Характеристики носителя на основе ВПЯМ**

Образец	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_n$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_n$ , нм
ВПЯМ (R30)	0,15	0,001	8,7
ВПЯМ+ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   R30	15,51	0,023	5,9

Из таблицы видно, что адсорбция азота на образце ВПЯМ практически отсутствует. Нанесение пористого слоя в виде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет увеличить пористость и удельную поверхность ВПЯН примерно в 100 раз.

Нанесение каталитически активного компонента на развитую внешнюю поверхность ВПЯН – заключительная стадия синтеза малообъемных блочных каталитических систем сетчато-ячеистой структуры. В работе [4] было установлено, что промотирующая добавка в виде  $\text{CeO}_2$  повышает каталитическую активность в реакции окисления СО. Поэтому проявляет интерес исследования новой каталитической системы на основе РЗМ. Синтезированные блочные ВПЯН пропитывали 10%-ным раствором, содержащий нитраты РЗМ ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) с последующей термообработкой при температуре 600 °С, что обеспечивает термическое разложение нитратов в оксиды (рис. 2).



Рис. 2. Высокопористые катализаторы на основе РЗМ

Катализаторы на основе  $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  и  $\text{Ag}/\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  представляют интерес для процессов детоксикации промышленных и автомобильных выбросов, являются альтернативой платиновым катализаторам. В реакции окисления монооксида углерода в присутствии  $\text{Ag}/\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  наблюдается синергетический эффект, обусловленный процессами кислородной активации и переноса кислорода на поверхности катализатора через циклы окисления—восстановления  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  [5].



Для серебродержащего катализатора рост каталитической активности обусловлен увеличением подвижности кислорода через редокс-циклы  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$ ,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Празеодим  $\text{Pr}^{3+}$  вводится в систему для подавления побочных реакций (сажеобразование) и увеличения активности катализатора по отношению к самой реакции.

Проведены исследования по окислению СО на синтезированных блочных катализаторах на основе РЗМ (табл. 2).

Таблица 2. Кинетические исследования металлоксидного катализатора на основе  $\text{Mn}_{0,32}\text{Ag}_{0,3}\text{Ce}_{0,18}\text{Pr}_{0,2}$

Т, К	$C_{\text{нач}}$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{\text{тек}}$ , г/см <sup>3</sup>	X, %
343	12,22	9,33	23,65
393		6,75	44,76
453		4,60	62,36
513		3,05	75,04
573		2,00	83,63

Эксперимент проводился при стандартных условиях: начальная концентрация СО 12,22 г/см<sup>3</sup>, расход газового потока 10 л/мин на проточной установке (рис 3).

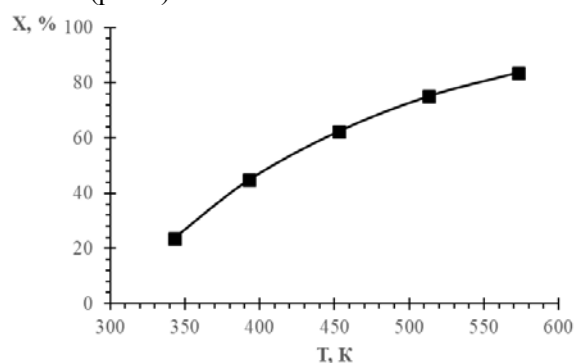


Рис. 3. Зависимость степени конверсии от температуры

Синтезирован катализатор на блочном высокопористом керамическом носителе с каталитически активным покрытием на основе оксидов РЗМ. Каталитические системы на основе платиновых металлов достигают высокой степени конверсии, однако, невыгодны с экономической точки зрения. Металлооксидные катализаторы на основе РЗМ обладают низкой себестоимостью и достигают высокой каталитической активности (X = 83,63 %) в реакции низкотемпературного окисления (343÷573 К) монооксида углерода.

#### Список литературы

1. Кустов Л. М. Современные тенденции промышленного катализа (по материалам V Европейского конгресса по катализу) // Катализ в промышленности. 2002. №1. с. 113.
2. Грунский В.Н. Малообъемные блочные высокопористые каталитические и сорбционные системы ячеистой структуры для очистки от вредных примесей в жидкофазных и газофазных процессах: дис. докт. техн. наук. М., 2009. 173-175 с.
3. Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Филимонова И.В. Блочные катализаторы дожигания углеводородов и монооксида углерода на основе высокопористых ячеистых материалов. ЖПХ. 1997. Т.70, №1. с.105-110.
4. Grigorenko R.I., Obukhov E.O., Grunsky V.N., Liberman E.Yu. Neutralization of carbon oxide (II) on cobalt-containing catalysts based on high porous cellular materials with the use of promoting additives  $\text{CeO}_2$  and nanodispersed suspension  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ // сборник материалов Международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов», РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва г. Москва, с. 33-35.
5. Григоренко Р. И., Грунский В. Н., Либерман Е. Ю. Очистка выхлопных газов дизельных двигателей от сажи на блочных высокопористых катализаторах ячеистой структуры//Эксперт года 2017: сборник статей Международного научно-практического конкурса, с. 18-23.



УДК 620.197.2: 621.794.61

Желудкова Е.А., Маленкова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

## ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 В ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

**Желудкова Екатерина Александровна**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; **Маленкова Анастасия Анатольевна**, обучающаяся кафедры инновационных материалы и защиты от коррозии; **Абрашов Алексей Александрович**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru;

**Григорян Неля Сетраковна**, к.х.н., доцент 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, Миусская площадь, д. 9

*Разработан раствор для формирования на алюминиевом сплаве АМг6 церийсодержащих покрытий по адгезионным свойствам и защитной способности сопоставимых с хроматными. Церийсодержащая пленка на поверхности алюминиевого сплава была сформирована из раствора, содержащего 4-8 г/л  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; 30-50 мл/л  $H_2O_2$  (37%) и 0,5-1,5 г/л сложного эфира галловой кислоты при комнатной температуре. Установлены оптимальные значения концентраций компонентов раствора осаждения, продолжительности процесса, температуры сушки и т.д. Установлено, что толщина церийсодержащих покрытий составляет около 280-320 нм.*

**Ключевые слова:** защита от коррозии, конверсионные покрытия, церийсодержащие покрытия, обработка поверхности, бесхроматная пассивация, редкоземельные элементы.

## OXIDIZING OF ALUMINUM ALLOY 5556 IN CERIUM-BASED SOLUTIONS

Zheludkova E.A., Malenkova A.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

*A solution for the formation of cerium-based coatings on an aluminum alloy 5556, which for adhesion properties, corrosion resistance and protective ability are comparable to toxic chromate coatings, had been developing. The cerium-based layer was prepared from simple immersion of aluminum alloy sheets in a solution composed of a 4-8 g·L<sup>-1</sup>  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; 30-50 ml·L<sup>-1</sup>  $H_2O_2$  (37%) and 0.5-1.5 g·L<sup>-1</sup> gallic acid ester at room temperature. Several parameters were optimized as deposition bath composition, immersion time, drying temperature, etc. It was established that the thickness of cerium-based coatings is about 280-320 nm.*

**Keywords:** corrosion protection, conversion coatings, cerium-containing coatings, surface treatment, chromate-free passivation, rare earths.

Наиболее надежным способом защиты изделий из алюминия и его сплавов от коррозии является сочетание электрохимического или химического оксидирования с окраской. Получение прочных лакокрасочных покрытий на алюминии затрудняется слабой адгезией их к металлической основе.

Улучшение прочности сцепления покрытий к металлу достигается главным образом предварительным формированием адгезионных покрытий на поверхности.

В качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах широко используются конверсионные хроматные покрытия. Простота процесса, эффективная противокоррозионная защита, хорошие адгезионные свойства и разнообразие цветовой палитры покрытий обеспечили широкое применение хроматирования в промышленности [1].

Однако, растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома. Проблема замены процессов хроматирования обострилась после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС, ограничивающей присутствие

соединений Cr(VI) в конверсионных покрытиях, а в 2002 г. дополнения к указанной директиве, полностью запрещающего с июля 2007 г. присутствие Cr(VI) в конверсионных покрытиях, наносимых при изготовлении автомобилей [2]. Подобные директивы вступили в силу в Китае с 1 марта 2007, а Южной Кореи с 1 июля 2007 года. Кроме того, директивы RoHS [3] и WEEE запрещают присутствие Cr(VI) в металлических покрытиях электрического и электронного оборудования; использование Cr(VI) ограничивает и регламент REACH [4]. 1 марта 2018 в Российской Федерации вступил в силу документ, запрещающий применение соединений хрома (VI) в компьютерах, холодильниках, стиральных машинах и других бытовых приборах (ТР ЕАЭС 037/2016) [5].

Анализ научно-технической литературы и патентных данных показал, что наиболее перспективными процессами бесхроматной пассивации алюминия являются процессы нанесения церий-, титан-, цирконийсодержащих покрытий. Преимуществом новых технологий является их меньшая энергоемкость по сравнению с процессами хроматирования [6].

Настоящая работа посвящена разработке технологий нанесения защитно-адгезионных церийсодержащих конверсионных покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМгб с целью замены токсичных процессов хромирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

Исследована возможность формирования покрытий в растворе на основе азотнокислой соли церия  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ . Предполагалось, что ион  $\text{NO}_3^-$  будет исполнять роль окислителя, а  $\text{Ce}^{3+}$  – слоесобразующего катиона. Исследовано влияние концентрации нитрата церия на внешний вид и защитную способность получаемых покрытий. Проведенные эксперименты позволили определить оптимальную область концентраций компонента раствора (рис.1). Слой с наибольшей защитной

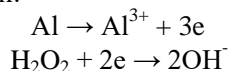
способностью (ЗСА) 40с в данном растворе формируются в интервале концентраций соли 4-8 г/л. Формирование покрытия завершается через 20-25 минут процесса, так как за это время толщина покрытия достигает максимальных и постоянных значений.

Исследована возможность интенсификации процесса формирования более толстых покрытий с большей ЗСА за счет введения в рабочий раствор еще одного окислителя –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Введение в раствор 30 – 40 мл/л (37%)  $\text{H}_2\text{O}_2$  способствует формированию однородных сплошных покрытий с ЗСА до 80 с (рис.1). При увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  выше 40мл/л в растворе выпадает осадок малорастворимых соединений церия (IV).

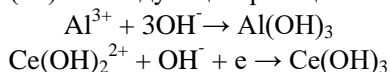
		Концентрация $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г/л)							
		4	8	12	16	20			
$\text{H}_2\text{O}_2$ (37%), (мл/л)	0	28	34	40	29	26	-	Прозрачный бесцветный раствор	
	5	46	28	46	64	44			
	10	51	43	51	62	50			
		20	68	64	67	53	52	-	Прозрачный ярко-желтый раствор
		30	74	79	75	50	46		
		40	78	80	78	50	39	-	В растворе выпадает осадок
		50	67	69	65	43	24		
		60	64	62	49	37	18		

Рис. 1. Защитная способность церийсодержащих покрытий и внешний вид раствора в зависимости от концентрации  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$

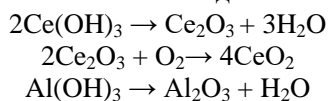
С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен химический состав получаемых покрытий. Установлено, что покрытие преимущественно состоит из оксидов церия (III), (IV) и оксида алюминия. Предполагается, что механизм формирования покрытий описывают следующие реакции:



Ионы  $\text{OH}^-$  подщелачивают раствор у поверхности образца, в результате чего образуется оксид церия (IV) по следующим реакциям:



При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий и формирование смешанного оксида:



Установлено, что перекись водорода в растворе выполняет не только роль окислителя, но и ускорителя реакции (рис. 2). Введение перекиси в рабочий раствор позволяет в 2 раза сократить продолжительность формирования покрытия. При

этом покрытия с максимальными ЗСА и толщиной покрытия (320 нм) формируются всего за 10 минут процесса, а не за 20-25 минут, как в водном растворе нитрата церия.

Изучено влияние температуры сушки на внешний вид и защитную способность получаемых покрытий и выявлено, что сушка при температуре 170-190°C благоприятно отражается на свойствах получаемого покрытия: защитная способность возрастает с 110 до 150 с.

С целью повышения защитной способности церийсодержащих покрытий в раствор вводился сложный эфир галловой кислоты, введение которого в количестве 2-8 г/л позволило существенно улучшить защитные характеристики покрытий: ЗСА покрытий возросла с 150 до 180 с.

Для сравнения характеристик разрабатываемых покрытий с покрытиями-аналогами применялись растворы для химического оксидирования на основе  $\text{Cr}(\text{VI})$  и  $\text{Cr}(\text{III})$ . Состав раствора на основе солей  $\text{Cr}^{6+}$ :  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  15 г/л;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  60 г/л;  $t = 95-100^\circ\text{C}$ ; 20-30 мин. Состав раствора на основе солей  $\text{Cr}^{3+}$ : INTERLOX 338-A 160 мл/л; INTERLOX 338-B 50 мл/л;  $t = 20-25^\circ\text{C}$ ; 3 мин.

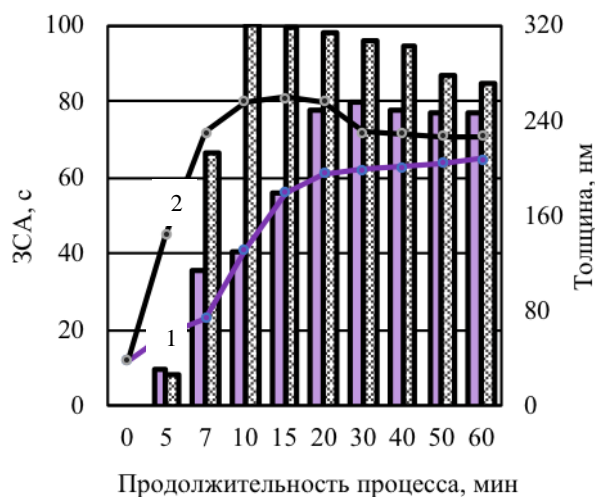


Рис. 2. Зависимость ЗСА и толщины покрытий в зависимости от продолжительности процесса

Толщина Пк в растворе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$       Толщина Пк в растворе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3+\text{H}_2\text{O}_2$   
 1     ЗСА Пк в растворе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$       2     ЗСА Пк в растворе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3+\text{H}_2\text{O}_2$

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных образцов с адгезионным церийсодержащим покрытием. Испытания показали, что церийсодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза не превышает 2,0 мм после 750 часов испытаний. Кроме того, церийсодержащие покрытия превосходят хроматные и хромитные аналоги по защитной способности и выдерживают воздействие высоких температур без ухудшения характеристик.

Определена прочность сцепления лакокрасочных покрытий на сплаве алюминия с различными адгезионными слоями и без них методом отрыва. Измерения проводили до и после коррозионных испытаний. Следует отметить, что разработанные покрытия, сформированные из церийсодержащего раствора сопоставимы с хроматными аналогами по адгезионным свойствам. Кроме того, церийсодержащие покрытия обладают меньшим значением убыли адгезии 13,0% после 750 ч коррозионных испытаний, чем хроматные 13,8%.

В результате выполненной работы показано, что разработанные церийсодержащие покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 по адгезионным свойствам и защитной способности сопоставимы с хроматными и могут являться альтернативой токсичных процессов хроматирования в автомобильной и других отраслях промышленности. Адгезионные церийсодержащие покрытия состоят из оксидов церия  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , а также оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Введение в раствор сложных

эфиров галловой кислоты приводит к изменению химического состава формирующихся покрытий. Следует отметить, что эффект самозалечивания церийсодержащих покрытий на алюминии не выявлен.

*«Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Договор №11533ГУ/2017)»*

#### Список литературы

1. М.В.Лушина, С.Г.Паршин «Инновационные технологии антикоррозионной защиты изделий из алюминиевых сплавов»//Журнал «Морской вестник» 2011, №1(37).-С.113-115.
2. Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive. // Harris A. Bhatt, technical paper, Sur/Fin. 6/2002.
3. Directive 2011/65 / EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
4. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the registration, assessment, authorization and limitation of chemicals (REACH), the establishment of the European Chemicals Agency.
5. A. Manavbasi, Conversion coating and anodizing sealer with no chromium.//Patent USA No: 8486203 B2, 2010.

УДК 621.7.029:621.794.62

Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Гурова К.А.

## ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЙ РАСТВОР ФОСФАТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ СТАЛИ

**Мазурова Диана Викторовна**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: diana-mazurova@yandex.ru;

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

**Григорян Неля Сетраковна**, к.х.н., доцент, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;  
**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Гурова Ксения Андреевна**, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва  
125047, ул. Миусская площадь, д. 9

*Разработан низкотемпературный церийсодержащий раствор фосфатирования, позволяющий осаждать при 30 - 40 °С фосфатные покрытия массой 2,0-3,0 г/м<sup>2</sup> на стали, которые могут быть использованы в качестве адгезионных слоев при электрохимическом катафорезном грунтовании. Установлено, что снижение рабочей температуры фосфатирования возможно за счет исключения из состава используемого в отечественной промышленности раствора КФ-14 токсичных ионов никеля и замены их на ионы Ce<sup>4+</sup>, что способствует измельчению зерен кристаллов и повышению защитной способности фосфатных покрытий.*

**Ключевые слова:** низкотемпературное фосфатирование, защита от коррозии, конверсионные покрытия, фосфатные покрытия.

## CE-CONTAINING PHOSPHATING SOLUTION FOR PASSIVATION OF STEEL

Mazurova D.V., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Gurova K.A.

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

*We have developed a low-temperature cerium-containing phosphating solution that makes it possible to precipitate phosphate coatings 2-3.0 g/m<sup>2</sup> on steel at the temperature of 30 - 40 °C. These coatings can be used as adhesion layers for the electrochemical cathoretic priming. It has been established that the operating temperature reduction of phosphating is possible due to the elimination of toxic nickel ions from the solution and their replacement by Ce<sup>4+</sup> ions, which contributes to the refinement of crystal grains and to the enhancement of the protective ability of phosphate coatings.*

**Keywords:** low-temperature phosphating, anti-corrosion protection, conversion coatings, phosphate coatings

Уникальные технические свойства фосфатных покрытий, а также простота их получения и относительно низкая стоимость обусловили широкое распространение процессов фосфатирования в различных отраслях промышленности [1-3]. Кристаллические фосфатные покрытия часто используются в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, в том числе в процессах катафорезного окрашивания [4]. Прочное срастание с поверхностью изделия, шероховатость и пористость таких слоев обуславливают хорошее сцепление органического покрытия с поверхностью изделия, т.е. улучшают адгезию лакокрасочного покрытия (ЛКП) с металлической основой. Считается, что вклад фосфатного покрытия в улучшение адгезии ЛКП обусловлен увеличением истинной поверхности окрашиваемого изделия, что приводит к увеличению количества образующихся химических связей между основой и ЛКП, а также поглощением краски микропорами фосфатного слоя и химическими реакциями между ненасыщенными смолами лакокрасочного материала и фосфатами, входящими в состав фосфатного покрытия. Наконец,

вследствие низкой электропроводности, фосфатные пленки хорошо защищают металл от подпленочной коррозии - распространения очагов коррозии, возникающих под слоем ЛКП, например, при механическом его повреждении.

Фосфатирование является достаточно энергоемким процессом, так как рабочие температуры традиционно используемых в промышленности растворов фосфатирования достигают 70-90 °С.

В России не существует промышленных технологических процессов фосфатирования при близких к комнатной температурах, однако в мировой научной литературе встречаются работы, в которых исследована возможность проведения процесса при низких температурах [1-5]. В современных экономических условиях с ориентацией на малый бизнес возникает большая потребность в упрощенных химических процессах и неприхотливых растворах для подготовки металлических поверхностей перед окрашиванием.

С целью разработки процесса низкотемпературного фосфатирования стали

решено совершенствовать раствор на основе КФ-14, широко используемый для осаждения адгезионных фосфатных слоев под наносимые лакокрасочные покрытия, работающий при относительно низких для существующих технологий температурах - 50-60 °С.

Предварительно проведенные эксперименты показали возможность увеличения защитной способности формирующихся фосфатных покрытий в данном растворе при использовании в качестве ускорителя гидроксилamina, вводимого в раствор вместо нитрита натрия. Оптимальная концентрация гидроксилamina, необходимая для формирования наиболее качественных фосфатных покрытий в интервале температур от 30 до 55 °С составила 1 г/л.

Как видно из приведенных на рисунке 1 данных, при исключении из состава раствора КФ-14 ионов никеля и замены их на ионы  $\text{Ce}^{4+}$ , при всех исследуемых температурах формирование фосфатных слоев с наибольшей защитной способностью происходит при содержании ионов церия 60-90 мг/л.

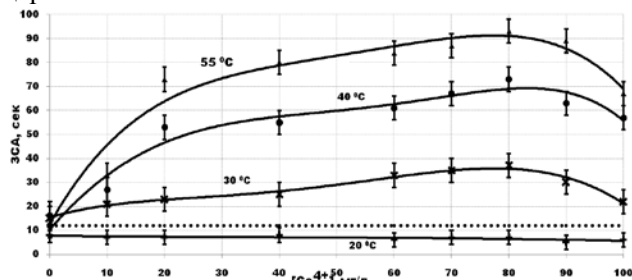


Рисунок 1. Зависимость защитной способности по Акимову (ЗСА) фосфатных покрытий от концентрации ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в растворе при температурах 20, 30, 40 и 55 °С

Следует отметить, что при температуре 20 °С во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов церия формируются покрытия низкого качества с слишком маленькой удельной массой фосфатного слоя (до 1,0 г/м<sup>2</sup>) (рисунок 2) и неудовлетворительным значением ЗСА. Защитная способность практически не меняется и составляет 8 сек. Это значение ниже в сравнении с защитной способностью покрытий, сформированных из раствора КФ-14, содержащего ионы  $\text{Ni}^{2+}$ .

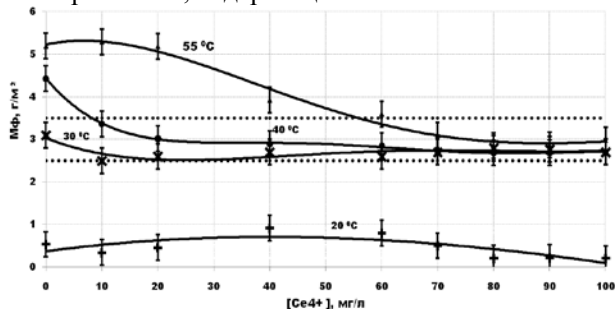


Рисунок 2. Зависимость удельной массы фосфатного слоя  $m_{\text{ф}}$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в растворе при температурах 20, 30, 40 и 55 °С

Массы фосфатных покрытий, сформированных при более высоких температурах, находится в допустимом диапазоне для адгезионных фосфатных покрытий (2,0-3,5 г/м<sup>2</sup>).

### Вывод

Разработан раствор низкотемпературного фосфатирования, содержащий, г/л:  $\text{Zn}^{2+}$  - 1,29,  $\text{PO}_4^{3-}$  - 18,13,  $\text{NO}_3^-$  - 2,41,  $\text{NH}_2\text{OH}$  - 1,  $\text{Ce}^{4+}$  - 0,08, позволяющий получать при 30 - 40 °С фосфатные покрытия удельной массой 2,0-3,0 г/м<sup>2</sup> с удовлетворительными защитными свойствами для защиты стали от коррозии в сочетании с ЛКП. Проведение процесса при более низких температурах позволит снизить энергетические затраты производства и повысить конкурентоспособность разработанного процесса в сравнении с существующими отечественными технологиями фосфатирования стали.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 015-2018»

### Список литературы

1. T.S.N. Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – areview.// Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No. 9. p. 134-152.
2. Peng-Tao. Establishment of Environmentally Acceptable Room-Temperature Phosphating Process and Evaluation of Corrosion Resistance of Phosphating Coating// Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No.9.p. 134-137.
3. Donofrio J. Zinc phosphating//Metal finishing. 2010.No. 108(11-12). p.40-56.
4. Zarras P, Stenger-Smith JD. Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/ Alloys// Intelligent Coatings for Corrosion Control. 2015. p. 59-91.
5. Fang F, Jiang JH, Tan SY, Ma AB, Jiang JQ (2010) Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate// Surface and Coatings Technology. 2010. No. 204(15). p. 2381-2385.

УДК 621.7.029: 621.357.7

Солопчук М.С., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Костюк А.Г.

## ЗАЩИТНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА

**Солопчук Мария Сергеевна**, студент 5 курса факультета инженерной химии;

**Абрашов Алексей Александрович**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru;

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

**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Костюк Анастасия Геннадьевна**, студент 6 курса факультета инженерной химии;

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

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

*В процессе работы проводились экспериментальные исследования по изучению титансодержащих покрытий на углеродистой стали с введением никеля и молибдена, изучению их физико-химических свойств и возможности их применения в качестве замены фосфатных адгезионных покрытий. Было показано, что присутствие парамолибдата аммония в рабочем растворе ускоряет процесс формирования титансодержащих покрытий, повышает их защитную способность, снижает пористость и обеспечивает лучшее сцепление с последующим лакокрасочным покрытием (ЛКП). Также в рамках работы было установлено, что осаждение конверсионных покрытий из исследуемых растворов без ионов титана возможно, однако такие покрытия не обладают высокой защитной способностью, а их толщина сильно превосходит толщину покрытий на основе гексафтортитановой кислоты.*

**Ключевые слова:** оксидтитановые покрытия, защита от коррозии, обработка стальной поверхности, адгезионные покрытия, конверсионные покрытия, гексафтортитановая кислота, парамолибдат аммония.

## PROTECTIVE ADHESIVE COATINGS BASED ON TITANIUM AND MOLYBDENUM OXIDES

Solopchuk M.S., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kostyuk A.G.

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

*In the process of this work there were carried out experimental researches on the study of titanium-containing coatings with the addition of nickel and molybdenum on carbon steel. Their physicochemical properties and the possibility of using them as a substitute for phosphate coatings have also been studied. It was found that the presence of ammonium paramolybdate in the working solution accelerates the formation of titanium-containing coatings, increases their protective ability, reduces porosity and provides better grip with the subsequent lacquer paint coatings. It was determined that the deposition of conversion coatings without titanium ions is possible, however, such coatings do not have a high protective ability, and their thickness greatly exceeds the thickness of coatings based on hexafluorotitanic acid.*

**Keywords:** oxide-titanium coatings, corrosion protection, steel surface treatment, adhesive coatings, conversion coatings, hexafluorotitanic acid, ammonium paramolybdate.

Производителями фосфатирующих концентратов предлагается для различных целей ряд фосфатирующих растворов для формирования аморфных и кристаллических фосфатных покрытий. В состав фосфатирующих растворов входят ионы тяжелых металлов, фосфаты, азотсодержащие и др. токсичные соединения. Сточные воды процессов фосфатирования содержат указанные загрязнения в количествах, в десятки раз превышающих санитарные нормы, и, следовательно, требуют очистки перед сбросом. Другим недостатком процессов фосфатирования является их высокая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 70-90°C. Кроме того, реализация современных технологий кристаллического фосфатирования требует достаточно сложного оборудования, а сами процессы требуют жесткого контроля, поскольку свойства формирующихся покрытий сильно зависят от таких параметров, как свободная и общая кислотность, температура,

концентрация ускорителей и др. [1-3].

Расширяющийся ассортимент лакокрасочных покрытий и новые технологии их нанесения постоянно требуют улучшения качества подготовки поверхности перед окрашиванием.

В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике окрашивания металлических поверхностей все большее применение находят наноструктурированные керамические титансодержащие адгезионные покрытия. Преимуществом процессов нанесения этих покрытий является меньшая энергоемкость в сравнении с процессами фосфатирования. Растворы для нанесения данных покрытий не требуют нагрева, не требуют строгого контроля параметров, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичны [4-7].

Настоящая работа посвящена разработке технологического процесса осаждения конверсионных титансодержащих адгезионных покрытий под ЛКП. В

качестве объекта исследования выбран раствор следующего состава [5]:  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  - 2 г/л;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  - 0,5 г/л; Параметры процесса:  $t$  - 18-22 °С;  $\text{pH}$  - 4,5-5,0;  $\tau$  - 4-6 мин;  $t_{\text{сушки}}$  80-130°С.

Покрyтия на стальной основе, формирующиеся из приведённого раствора, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП и являются сплошными, но проявляют невысокие показатели защитной способности (12-15 сек по Акимову).

На основании анализа литературных данных и по аналогии с другими процессами осаждения конверсионных покрытий, например, процессами фосфатирования, было сделано предположение, что интенсифицировать процесс получения титаносодержащих покрытий можно, введя в состав раствора неорганические ускорители.

Была опробована возможность интенсификации процесса за счет введения в раствор таких добавок, как м-НБС, гидроксилламин серноокислый, нитрит натрия, нитрат натрия, пероксид водорода, а также парамолибдат аммония. Было установлено, что введение в раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в количестве 0,1-0,3 г/л приводит к резкому повышению защитной способности покрытия с 15 до 23 секунд. Положительных эффектов от введения других веществ не наблюдалось, более того, при их введении снижалась защитная способность и ухудшался внешний вид покрытий.

Для дальнейших исследований был выбран раствор, содержащий добавку парамолибдата аммония в количестве 0,1-0,3 г/л.

Определена толщина и защитная способность покрытий в зависимости от продолжительности процесса. Установлено, что в растворе, не содержащем  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , покрытия с наибольшей толщиной (70 нм) и защитной способностью (15 с) формируются время 4-8 мин. Пребывание покрываемого образца в растворе более 8 мин нежелательно, поскольку это приводит к снижению ЗСА и ухудшению внешнего вида покрытий.

Введение в раствор парамолибдата аммония не только ускоряет процесс формирования конверсионного покрытия, но и приводит к значительному увеличению защитной способности. Слои с защитной способностью 40 с формируются в течение 2-4 мин. Толщина получаемых покрытий в данном случае составляет примерно 75 нм.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотозлектронной спектроскопии. Обзорные спектры покрытий свидетельствуют о наличии в покрытии титана, железа, молибдена и кислорода. Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие. Широкий пик кислорода можно интерпретировать как смесь оксидов железа и титана. Железо присутствует в форме оксидов  $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Положение пика энергии для титана и молибдена соответствует оксиду  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ .

Известно, что краевой угол смачивания может служить критерием гидрофильности процесса.

Поскольку покрытия являются адгезионными, то для прочности сцепления с водорастворимой краской очень важно, чтобы они не были гидрофобными. Эксперименты показали, что при концентрации  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  0,3 г/л краевой угол смачивания является наименьшим.

Были проведены циклические коррозионные испытания (по стандарту ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской стальных образцов с адгезионным Ti, Mo - содержащим покрытием в сравнении с другими адгезионными покрытиями. Следует отметить, что Ti, Mo-содержащие покрытия имеют наименьшую толщину в сравнении другими покрытиями.

Испытания показали, что, сформированные в оптимальных условиях Ti, Mo-содержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают кристаллическим и аморфным фосфатным покрытиям.

Была исследована прочность сцепления ЛКП с основной в зависимости от продолжительности процесса формирования адгезионного слоя и концентрации парамолибдата аммония в растворе. Кроме того определялось снижение адгезии ЛКП после коррозионных испытаний в камере соляного тумана. Установлено, что при оптимальных условиях (время осаждения покрытий – 3 мин, концентрация  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  – 0,3 г/л) покрытие проявляет самую высокую прочность сцепления – 5,5 МПа, а также минимальное снижение адгезии после коррозионных испытаний (30 %).

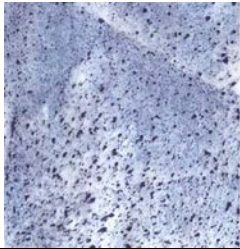
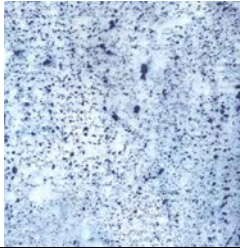
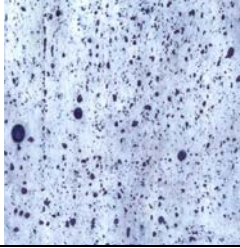

В таблице 1 представлены функциональные характеристики получаемых покрытий. Установлено, что из раствора, содержащего как  $\text{Ni}^{2+}$  так и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  формируются беспористые покрытия, что приводит к повышению их защитной способности, в то время как покрытия, полученные из раствора, в котором отсутствовал тот или иной компонент, имеют множество пор, способных пропускать влагу или иные вещества, способные привести к коррозии основного металла.

Как видно из таблицы, покрытия, осажденные из раствора оптимального состава, обладают наилучшими антикоррозионными и адгезионными свойствами.

Также в рамках данной работы была исследована возможность осаждения конверсионных покрытий из исследуемых растворов, не содержащих ионов титана. Для этого гексафтортитановая кислота была заменена на фторид натрия для исключения ионов титана из рабочего раствора и поддержания неизменной концентрации ионов F.

Эксперименты показали, что осаждение покрытий без ионов титана возможно, однако такие покрытия не обладают высокой защитной способностью. Также следует отметить, что толщина таких покрытий гораздо выше, чем слоев, сформированных в присутствии гексафтортитановой кислоты.

Таблица 1. Функциональные характеристики покрытий

Состав раствора и параметры процесса обработки	d, нм	ЗСА, с	Краевой угол смачивания, °	h, мм	Прочность сцепления с ЛКП, МПа			Пористость, пор/см <sup>2</sup>
					до корр. исп, МПа	после корр. исп, МПа	сниж адг, %	
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> – 2 г/л; рН 4,6-5,0; t 20 °С; 5 мин	71	3	52	0,7	3,5	1,9	46	24 
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> – 2 г/л; Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 0,4 г/л; рН 4,6-5,0; t 20 °С; 5 мин	38	15	41	0,3	4,7	2,7	43	14 
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> – 2 г/л; (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> – 0,3 г/л; рН 4,6-5,0; t 20 °С; 3 мин	48	11	29	2,9	3,8	2,4	37	9 
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> – 2 г/л; Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 0,4 г/л; (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> – 0,3 г/л; рН 4,6-5,0; t 20 °С; 3 мин	70	40	38	0	5,5	3,8	31	0 

Таким образом, разработан раствор, позволяющий осаждать конверсионные наноразмерные Ti, Mo-содержащие покрытия, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440»

#### Список литературы

- Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. М.: Глобус. 2008. 144 с.
- T.S.N. Sankara Narayanan // Rev. Adv. Mater.

Sci. 2005. No. 9. P. 134-152

3. Mazurova D.V., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Vagramyan T.A. et. al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. Vol. 45. No. 7. P. 838-842.

4. I. Milosev, G. S. Frankel // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165. No. 3. P. C127-C144.

5. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Колесников А.В. и др. // Стекло и керамика. 2014. № 11. С. 17-21.

6. H. Eivaz Mohammadloo, A.A Sarabi // Applied Surface Science. 2016. No. 387. P. 252-259.

7. H. Eivaz Mohammadloo, A.A Sarabi // Progress in Organic Coatings. 2016. No. 101. P. 391-399



УДК 666.11.02-567.01

Юнусов М.Ю., Бабаев З.К., Хакимова Г.Н.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

**Юнусов Миржалил Юсупович**, д.т.н., профессор, кафедра «Технология силикатных материалов и редких благородных металлов», Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
**Бабаев Забибулло Комилович**, к.т.н., доцент, декан факультета «Химическая технология», Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан  
**Хакимова Гулноз Нигмановна**, к.т.н., доцент, кафедра «Технология силикатных материалов и редких благородных металлов», Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан, 100011, ул. Навои, дом 32, e-mail: [hakimova\\_67@mail.ru](mailto:hakimova_67@mail.ru)

*В статье приведены результаты лабораторных исследований по изучению структурных особенностей отходов производства в качестве тугоплавкого наполнителя для синтеза стеклоэмалевых покрытий с целью защиты поверхности металлических изделий от воздействия внешних атмосферных явлений.*

**Ключевые слова:** покровные стеклоэмали, защитно-технологические покрытия, металлическая заготовка.

## STRUCTURAL FEATURES AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GLASS-EMULATED COATINGS FOR PROTECTION OF SURFACE OF METALLIC PRODUCTS FROM EXPOSURE OF EXTERNAL ATMOSPHERIC PHENOMENA

Yunusov M.Yu. Babaev Z.K., Khakimova G.N.\*

Urgench State University, Urgench, Uzbekistan

\*Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

*The article presents the results of laboratory studies on the structural features of industrial waste as a refractory filler for the synthesis of glass-enamel coatings in order to protect the surface of metal products from the effects of external atmospheric phenomena.*

**Keywords:** cover glass enamels, protective technological coatings, metal blank.

Согласно анализу научно-технической литературы разработка и внедрение эффективных и ресурсосберегающих технологий, под которыми понимают экономию сырья, топлива, энергии, воды и применение отходов промышленных предприятий до сих пор является актуальной. Отходы промышленности во многих случаях могут служить ценным сырьевым источником для производства продукции использующейся в различных отраслях народного хозяйства.

Как известно, при изготовлении металлоизделий металл подвергается различным технологическим операциям, сопровождающимся термической обработкой, в процессе которой в структуре металла происходят изменения, приводящие к ухудшению качественных показателей изделий. Для предотвращения таких негативных явлений на практике металлообработки их поверхность покрывается защитно-технологическими покрытиями, состоящей в основном из эмалевых стекол, играющий функцию стеклосвязки. Сведения о защитно-технологических покрытиях на основе стеклообразных и других материалов подробно излагается в трудах С.С. Солнцева и др.[1-2]. Согласно мнению С.С.Солнцева, для повышения жаропрочности в состав стекломатрицы необходимо

вводить тугоплавкие наполнители, такие как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. В процессе термообработки защитно-технологическое стеклоэмалевое покрытие расплавляется на поверхности металла, растекаются и укрывает всю поверхность металлической подложки. Применение в составе шихт стеклоэмалевых технологических покрытие оксидных компонентов в виде реактивных оксидов -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к удорожанию получаемых на их основе продуктов. В связи с этим в данной работе исследованы возможности использования глинозем содержащих отходов в качестве компонентов стеклоэмалевых покрытий, одновременно решая вопросы утилизации вторичных отходов. В качестве глиноземсодержащего отхода исследовано вторичное сырье, образующееся при введении технологического процесса в условиях Шуртанского газохимического комплекса Республики Узбекистан.

По данным Шуртанского газохимического комплекса глинозем-содержащий отход в составе отработанного катализатора образуется в процессе полимеризации за счет адсорбции алюминийсодержащим катализатором титановых и ванадиевых солей, летучих компонентов таких, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и некоторых других соединений

(полимеров и циклогексана) в адсорбере FA-2105A/B. Общий годовой объем отхода составляет около 600 т. Насыпная плотность - 500-700 кг/м<sup>3</sup>. По данным научно-технической литературы этот отход

может быть рекомендовано в качестве сырьевого компонента для получения некоторых видов огнеупорных изделий.

Таблица 1. Технические характеристики глиноземсодержащего отхода ШГХК

Основные характеристики	Окраска	Свойства	Минералогический состав
Отработанные катализаторы по виду гранулы в форме цилиндра или шарика, неогнеопасны	От серого до белого со слегка темными точечными включениями	Температура плавления- 2050 <sup>0</sup> С ; Удельный вес 4 Н/м <sup>2</sup>	Кристаллические фазы - $\theta$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . После обжига при 1400 <sup>0</sup> С формируются кристаллическая модификация $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Корунд).

Химический состав глиноземсодержащего отхода состоит из следующих компонентов ( масс.%) : Na<sub>2</sub>O – 1,30-1,50 ( после прокалики – 1,72); CaO- 0,81-0,90 ( после прокалики – 1,10); MgO- 0,47-0,49 ( после прокалики – 0,59); FeO -0,14( после прокалики- 0,17); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,15- 0,17 ( после прокалики – 0,19); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 74,0-76,0 ( после прокалики – 92,36); TiO<sub>2</sub>- 0,13-0,15 ( после прокалики – 0,17), содержание прочих компонентов 2,70-3,70 масс.%, п.п.п. 18,80-19,80 %. Данные дифференциально-термического анализа показывают, что в состав кристаллической решетки глиноземсодержащего катализатора входит вода, которая удаляется вместе с органическими соединениями в интервале температур 98-340<sup>0</sup>С. Анализ термических кривых нагревания исходного глиноземсодержащего отхода обнаруживают появление эндотермического эффекта при 98,6<sup>0</sup>С, вызванного вероятно удалением физически связанной воды, что согласуется с данными авторов работы [3].

Появление экзотермического эффекта при 340<sup>0</sup>С, связано, видимо, сгоранием и удалением примесей органических соединений типа циклогексана и др., а экзотермический эффект при 526<sup>0</sup>С – возможно, за счет формирования низко-температурных фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Появление размытого эндотермического эффекта при 823<sup>0</sup>С, по данным [4], связано за счет модификационных переходов  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дифрактограмма исходного глиноземсодержащего отхода обнаруживает дифракционные пики относящейся к кристаллическим фазам  $\theta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 1000<sup>0</sup>С выявлены рефлексы кристаллической фазы, характерные для безводной формы  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дифрактограмма образца, термообработанного при 1200<sup>0</sup>С, показывает на формирование кристаллических фаз  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При повышении температуры обжига до 1400<sup>0</sup>С формируется кристаллическая фаза со значением межплоскостных расстояний, характерных для фазы  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе также изучены минералогические и химические составы глауконит-содержащего песка Крантауского месторождения как основного комплексного сырья, так и глиноземсодержащего компонента для разработки термостойких составов

стеклоэмалевых и защитно-технологических покрытий. Выявлено возможность получения на их основе грунтовых и покровных стеклоэмалей. Выявлено, что содержащиеся в песке примеси благоприятно влияют на процессы стеклообразования и свойства грунтового покрытия на их основе.

Закрепления стеклоэмалевого шликера (приготовленного на основе вышеописанных сырьевых материалов Республики Узбекистан) на поверхности металла осуществлялось термическим методом в электрической муфельной печи при температурах 700-800<sup>0</sup>С в течение 5-7 минут. Покровные стеклоэмалевые покрытия для нанесения сверх грунтовых покрытия готовили также стандартным способом и методом облива наносилось на поверхность опытных образцов. Процесс облива повторялось 2-3 раза. Сушка подготовленных образцов осуществлялось в умеренном режиме при температуре 100<sup>0</sup>С в течение 4 часов. Высушенные образцы обжигались в силитовой печи при температуре 800<sup>0</sup>С в течение 4-6 мин. Качество покрытий определяли визуально. Некоторые свойства опытных образцов стеклоэмалей оптимального состава и металлокомпозиций на их основе приведены в табл.2 и 3.

Таблица 2. Качественные характеристики оптимального состава покровной стеклоэмалей

Наименование показатели	Оптимальный состав покровного стеклоэмали (П-4)
ТКЛР, $\alpha$ 10 <sup>-7</sup> , град	103,4
Растекаемость, мм	39
Температура начала размягчения, <sup>0</sup> С	480
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2401
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	488
Термостойкость, количество теплосмен	6
Краевой угол смачивания, град	48,2
Блеск, %	73

**Таблица 3. Некоторые характеристики металлокомпозиции на основе стеклоэмалевых покрытий**

Наименование показателей качества	На основе покровной стеклоэмали (ГП-4БГ)
Температура обжига, °С	800
Внешний вид, балл	3
Индекс прочности сцепления, %	95
Наличие дефектов (булавочных уколов) количество на 1дм <sup>2</sup>	4

В дальнейшем были проведены лабораторные исследования направленные для разработки защитно-технологических покрытий для металла в шихтовые составы которых также был введен вышеуказанный отход. При этом в качестве стеклосвязки использован следующий состав стеклоэмали (в масс.%): SiO<sub>2</sub>-38,0; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-4,0; TiO<sub>2</sub>-16,0; CaO-2,0; Na<sub>2</sub>O-11,0; K<sub>2</sub>O-5,0; Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,0; CaF<sub>2</sub>-5,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,85; SO<sub>3</sub>-0,43. В качестве тугоплавкого наполнителя, повышающего показатель жаропрочности получаемых покрытий, в состав стекломатрицы был введен глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комплекса. Составы разработанных опытных защитно-технологических покрытий приведены в табл.4.

**Таблица 4. Составы опытных защитно-технологических покрытий, модифицированных глиноземсодержащим отходом**

Обозначение составов	Количество глиноземсодержащего отхода, масс. %					
ЗТП-1	5	-	-	-	-	-
ЗТП-2	-	10	-	-	-	-
ЗТП-3	-	-	15	-	-	-
ЗТП-4	-	-	-	20	-	-
ЗТП-5	-	-	-	-	25	-
ЗТП-6	-	-	-	-	-	30

Для получения защитно-технологических покрытий смесь стекломатрицы и глиноземсодержащего отхода согласно рецептуры, приведенной в табл. 3, подвергалась помолу в лабораторной шаровой мельнице до полного прохождения через сито 10 000 отв/см<sup>2</sup>. Шликер готовили по традиционному способу[5]. Нанесение стеклосвязки осуществлялось с помощью кисточки при её влажности 30%. В качестве увлажняющего реагента использовали СОЖ-7. В процессе термообработки СОЖ выгорает, а стеклосвязка под действием температуры расплавляется. Основным показателем стеклосвязки в этом процессе является жаропрочность, выносливость и возгорающая способность, выраженных в баллах, для определения значения которых в муфельной печи имитировали

процесс горячей штамповки по терморегиму, для чего изготовлены образцы-пластинки размером 50x50x3 мм и 10x130x4 мм. Поверхность этих пластинок покрывали стеклосвязкой состава ЗТП-3 с помощью малярной кисти.

Испытания на жаропрочность образцов осуществлялось согласно [6]. При этом образцы размером 50x50x3 мм выдерживали в высокотемпературной среде (T=450-700<sup>0</sup>С) в течении 8,16,24,48 часов и определяли потеря массы. Для определения выносливости покрытий на установке типа ВЭДС-100Б изготавливали образцы пластин размером 10x130x4 мм. Образцы испытывали в кислородсодержащей среде при повышенных температурах и давлениях. В результате испытаний образцов серии ЗТП-3 установлено, что их жаропрочность составляет 4 балла, выносливость - 4 балла, возгорающая способность - 4 балла.

Результаты проведенных исследований показали, что отработанный катализатор производства полиэтилена Шуртанского газохимического комплекса (состоящий в основном из α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), как по химическому составу, так и по изменениям, которое он претерпевает при воздействии высоких температур можно использовать как возможный источник глиноземсодержащего компонента в составе опытных шихт стеклоэмалей. Как показали результаты проведенных лабораторных экспериментов введение в составы стеклоэмалевых шихт данного отхода в пределах 10-30% благоприятно влияет на термостойкость получаемых покрытий, а также повышает величину температуры размягчения, плотности и приводит к снижению плавкости и механической прочности в незначительных пределах.

#### Список литературы

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. – М.: Машиностроение, 1984.- 256 с.
2. Солнцев С.С., В. А. Розененкова В.А., Миронова Н.А., и др. Защитные технологические покрытия для термической обработки высокопрочных сталей типа ВКС// Стекло и керамика, 2011. - №10. - С. 30-31.
3. Иванова В.П., Касаттов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 254 с.
4. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 396 с.
5. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. пер. с нем. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
6. Горботенко В.Е., Гузий В.А., Зубехин А.П. и др. Методы и средства контроля в стеклоэмалировании. Уч. пособие. -Новочеркасск, 1995.-170с.

# **ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ**

УДК 621.9.047.4:621.357.74.049.75

Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А.

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ТРАВЛЕНИЕ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

**Капустин Юрий Иванович**, д.п.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: [kap@muctr.ru](mailto:kap@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: [tvagramyan@muctr.ru](mailto:tvagramyan@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Исследовано влияние ингибиторов с различными функциональными группами на травление оловянного металлорезиста с медных проводников печатных плат.*

**Ключевые слова:** печатные платы; оловянный металлорезист; травильный раствор; азотная кислота, ингибиторы.

## INFLUENCE OF INHIBITORS ON ETCHING THE TIN METALLORESIS FROM COPPER CONDUCTORS OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Kapustin Y.I.

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

Vagramyan T.A.

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

*The effect of inhibitors with different functional groups on the etching of tin metal-resist with copper conductors of printed circuit boards was investigated.*

**Keywords:** printed circuit boards; tin metal resist; etching solution; nitric acid, inhibitors.

Технология обработки фольгированного диэлектрика в производстве печатных плат включает в себя стадию снятия металлорезиста. Когда поверхность металлической меди покрывают тонким слоем олова, как правило, на межфазной границе образуется пленка из медного сплава с оловом, которая постепенно увеличивается по толщине со временем.

Соответственно, в процессах, предназначенных для удаления олова, необходимо снимать как основной слой олова, так и удалять слой интерметаллида медь-олово. В этих условиях скорость травления меди должна быть невысокой.

При этом конкурируют два соображения, с одной стороны композиция должна обладать достаточной агрессивностью для достижения этих целей, в то время как, с другой стороны, не так агрессивна, чтобы привести к какой-либо значительной атаке на основную медную подложку, что могло бы повлиять на токонесущие способности платы, на адгезию покрытия к нижележащей непроводящей подложке. Создать такой раствор без

использования ингибиторов не представляется возможным.

Современные технологии предполагают двухэтапный процесс снятия металлорезиста: на первом этапе снимается слой олова до интерметаллического слоя, а на втором – снимается интерметаллический слой. Двухэтапный процесс позволяет избежать проблем, связанных с неравномерностью осаждения олова, и минимизирует травление медного токопроводящего подслоя, от чего, в конечном счете, зависит надежность печатной платы [1].

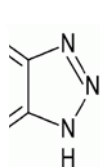
Цель работы заключалась в исследовании влияния различных функциональных групп ингибиторов, присутствующих в травильных растворах на основе азотной кислоты, на скорость растворения олова, интерметаллида и меди.

### Методика эксперимента

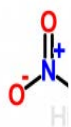
Скорость растворения олова и меди определялась гравиметрическим методом на

образцах, представляющих собой медную пластинку площадью 50 см<sup>2</sup> с соответствующим покрытием толщиной 8-10 мкм, при помощи аналитических весов «САРТОГОСМ» CE224-С. Покрытия олова наносились электрохимическим методом на медную фольгу. Концентрации олова и меди в травильных растворах определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре SHIMADZU EDX-7000. Фотографирование образцов производилось на конфокальном лазерном микроскопе LEXT-OSL4100 (Olimpus).

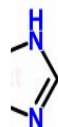
### Результаты и их обсуждение



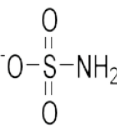
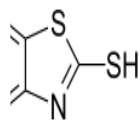
Инг.1



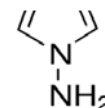
Инг.2



Инг.3



Инг.4

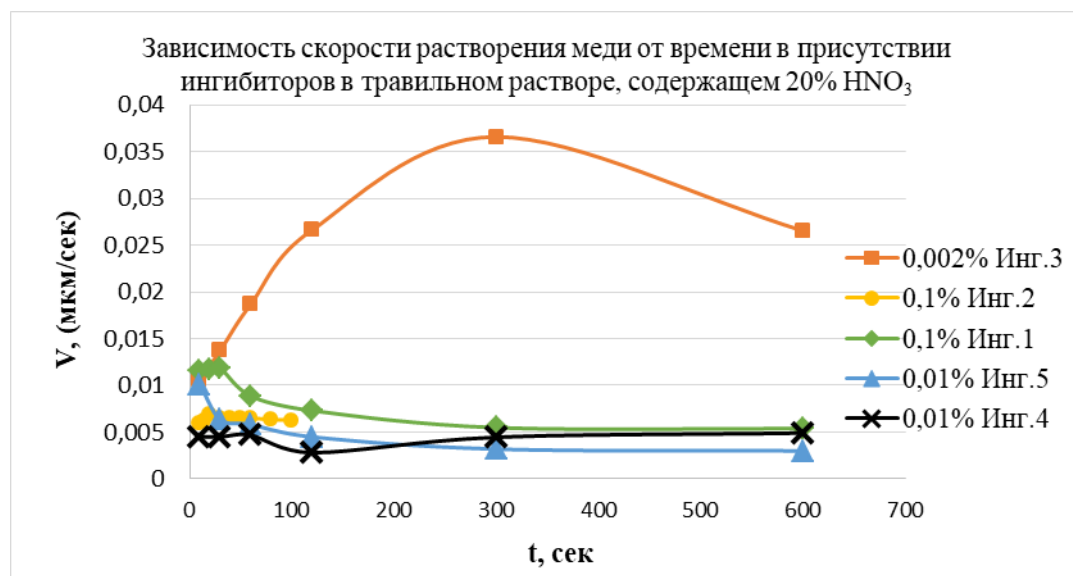


Инг.5

Из литературных данных известно, что в состав травильных растворов входят химические вещества с различными свойствами: ряд компонентов отвечает за растворение металлов, другие обеспечивают стабилизацию образующихся после травления соединений металлов, способствующие блескообразованию и ингибированию процесса растворения медного слоя [2].

В работе исследовались ингибиторы класса азолов и производные сульфаминовой кислоты, содержащие следующие функциональные группы:

Зависимость скорости растворения олова от природы ингибитора представлена на рис 1.



Видно, что наименьшая скорость растворения меди наблюдается в травильных растворах, содержащих ингибиторы 2,4 и 5. Однако в присутствии ингибитора 5 образуется блестящая чистая медная поверхность без пятен. Все исследованные в работе ингибиторы не оказывают замедляющего действия на травление олова.

При окончательном выборе того или иного ингибитора в составе травильных растворов на основе

азотной кислоты необходимо учитывать и его стоимость.

### Список литература

1. ScottCambell. Composition and method for stripping tin and tin-lead from copper surfaces.// U.S.Pat.№5,911,907
2. JuhaJokinen, DanielaOanaTrambitasandal. A method for precipitating metal oxides from an aqueous waste solution.// EC.Pat. WO2007042611 A1

УДК 620.197.3

Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ , СОДЕРЖАЩЕЙ КАТИОНЫ  $Fe(III)$  И  $Fe(II)$** 

**Авдеев Ярослав Геннадиевич**, д.х.н., профессор кафедры химии, e-mail: [avdeevavdeev@mail.ru](mailto:avdeevavdeev@mail.ru), Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Россия, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, 26;  
**Андреева Татьяна Эдуардовна**, инженер лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

*Окислительная способность 2 M  $H_2SO_4 + H_3PO_4$ , содержащей  $Fe(III)$  и  $Fe(II)$  (1 : 1), снижается по мере увеличения в ней мольной доли  $H_3PO_4$ . Наблюдаемый эффект является результатом формирования  $Fe(III)$  комплексов с фосфат анионами, которые являются более слабыми окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами. Вероятной причиной эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в  $H_3PO_4$  или ее композициях с  $H_2SO_4$ , содержащих  $Fe(III)$ , в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной  $H_2SO_4$ , является образование в этих средах фосфатных комплексов  $Fe(III)$ , обладающих меньшей окислительной способностью по сравнению с водными и сульфатными комплексами  $Fe(III)$ .*

**Ключевые слова:** ингибиторы коррозии, потенциометрия, серная кислота, фосфорная кислота, редокс-пара  $Fe(III) / Fe(II)$ .

**A POTENTIOMETRIC STUDY OF AN  $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$  SYSTEM CONTAINING  $Fe(III)$  AND  $Fe(II)$  CATIONS**

Avdeev Ya.G., Andreeva T.E.\*

K.E. Tsiolkovsky Kaluga state university, Stepana Razina str., 26, Kaluga, 248023 Russian Federation

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

*The oxidizing ability of 2M  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  system containing  $Fe(III)$  and  $Fe(II)$  (1 : 1) decreases as the molar fraction of  $H_3PO_4$  increases. The observed effect results from the formation of  $Fe(III)$  complexes with phosphate anions that are weaker oxidants than the corresponding hydrate and sulfate complexes. A probable reason of the efficient protection of low-carbon steel by triazole-based composite inhibitors in  $H_3PO_4$  or its mixtures with  $H_2SO_4$  containing  $Fe(III)$ , in comparison with similar solutions of  $H_2SO_4$  alone, is that phosphate complexes of  $Fe(III)$  are formed in these media. They have lower oxidizing ability in comparison with aqueous and sulfate complexes of  $Fe(III)$ .*

**Keywords:** corrosion inhibitors, potentiometry, sulfuric acid, phosphoric acid,  $Fe(III) / Fe(II)$  redox couple.

Эксплуатация технологических растворов  $H_2SO_4$  в различных промышленных условиях часто сопряжена с накоплением в них сульфата  $Fe(III)$ . В таких средах коррозия стальных изделий происходит не только из-за реакции металла с кислотой, но и с  $Fe_2(SO_4)_3$ . Приращение коррозионных потерь, за счет присутствия катионов  $Fe(III)$ , особенно в холодных растворах, может достигать существенной величины [1]. Восстановление катионов  $Fe(III)$  металлическим железом, протекающее в диффузионном режиме, как правило, плохо замедляется ингибиторами коррозии, что делает неэффективной защиту стали таким методом [2].

Справится с негативным влиянием катионов  $Fe(III)$  на защитное действие ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей можно заменяя сернокислые растворы смесями  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ , содержащими композицию производного 1,2,4-триазола – ИФХАН-92, KNCS и уротропина (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400). Такие ингибированные растворы устойчивы к накоплению в них катионов  $Fe(III)$  при

содержании  $H_2SO_4$  до 60% от общей массы кислот в растворе [1].

Высокая эффективность ингибиторной смеси, содержащей ИФХАН-92, в торможении коррозии сталей в растворах кислот связана со спецификой механизма ее защитного действия, во многом определяемой способностью этого соединения к формированию на металле защитного слоя полимерного комплекса, химически связанного с поверхностью [3]. Такой защитный слой, наряду с протонами, оказывается способным тормозить восстановление катионов  $Fe(III)$  [2]. Однако остается неясным, почему этот эффект проявляется в растворах  $H_3PO_4$  или ее смесей с  $H_2SO_4$  при низком содержании последней, но не наблюдается для  $H_2SO_4$  или при ее высоком содержании в смеси с  $H_3PO_4$ . С нашей точки зрения причина этого кроется в способности  $H_3PO_4$  или ее анионов образовывать с катионами  $Fe(III)$  продукты, которые уступают по окислительной способности соединениям  $Fe(III)$ , существующим в растворах  $H_2SO_4$ . Подтвердить эту гипотезу возможно оценив окислительную

способность редокс-пары Fe(III)/Fe(II) в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, при разном содержании в ней H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовали H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч.), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (х.ч.) и дистиллированную воду. Растворы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащие фосфаты Fe(III), получали реакцией Fe(OH)<sub>3</sub>, осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl<sub>3</sub>, с избытком H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (ч.). Растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащие сульфаты Fe, готовили из FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (х.ч.) и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (х.ч.). Из-за технических сложностей получения растворов H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих фосфаты Fe(II), пригодных для потенциометрических исследований их заменяли растворами, содержащими эквивалентную концентрацию FeSO<sub>4</sub>. При таком подходе неучтенное содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> максимально достигало по 2,4% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило нам пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Потенциометрические исследования выполняли в деаэрируемых аргоном растворах, помещенных в термостатируемую стеклянную электрохимическую ячейку ЯСЭ-2. Точность поддержания температуры в ячейке ±1°C. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1,5 см<sup>2</sup>), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи потенциостата ПИ-50. В статье значения электродных потенциалов приводятся относительно стандартного водородного электрода.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем Fe(III) и Fe(II), определяется реакцией: Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> = Fe<sup>2+</sup>

и может быть рассчитан из активных концентраций соответствующих катионов по уравнению Нернста.

Стандартный электродный потенциал  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$  =

$$0,771 \text{ В при } 25^{\circ}\text{C, а } \frac{dE_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}}{dT} = 0,00119 \text{ В/К [4]. С}$$

практической точки зрения для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих катионы Fe, более приемлем реальный потенциал, который интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов без учета поправок на процесс комплексообразования, гидролиза и др. [5]. Для исследуемой системы ее реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалопределяющих ионов.

Потенциометрическое исследование растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих 0,05 М Fe(III) и 0,05 М Fe(II), а также их смесей, показало (рис. 1), что наблюдаемые в них при  $t = 20\div 95^{\circ}\text{C}$  потенциалы Pt электрода существенно ниже значений стандартных  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$  для тех же  $t$ , рассчитанных из данных [4].

Так при этих  $t$  стандартные значения  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0,77\div 0,85 \text{ В}$ , в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –  $0,66\div 0,75 \text{ В}$ , в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> –  $0,55\div 0,60 \text{ В}$ , в 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> –  $0,44\div 0,46 \text{ В}$ , хотя, согласно уравнению Нернста, при равном содержании в этих растворах смеси Fe(III) и Fe(II) они должны быть близкими. Все это указывает на связывание в исследуемых кислотах катионов Fe(III) анионами кислотных остатков, приводящее к снижению окислительной способности этих систем.

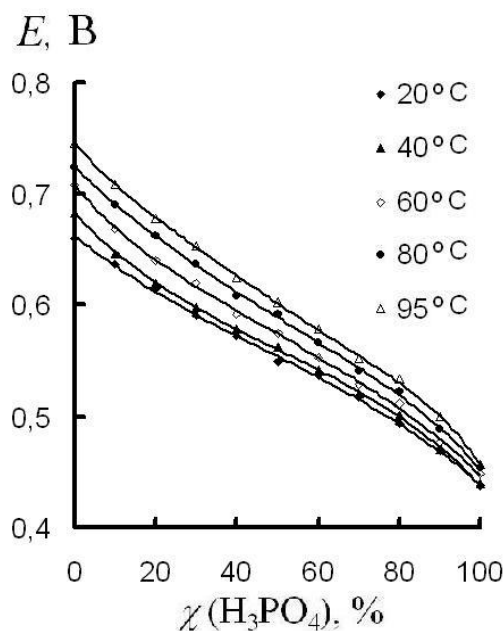


Рис. 1. Потенциалы платинового электрода в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих 0,05 М Fe(III) и 0,05 М Fe(II), в зависимости от мольной доли H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в смеси кислот при разных температурах.

Наиболее высокой окислительной способностью обладает раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащий эквимолярную смесь Fe(III) и Fe(II), а наименьшей – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (рис. 1). По мере увеличения содержания в смеси кислот H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> окислительная способность растворов падает. Вероятная причина наблюдаемых эффектов связана с большей стойкостью фосфатных комплексов Fe(III), в сравнении с сульфатными. Как результат, концентрация свободных катионов Fe(III) в сульфатном растворе выше, что отражается на окислительной способности таких сред. Это подтверждается значениями констант нестойкости комплексных соединений (pK<sub>н</sub>) при  $t = 20\div 30^{\circ}\text{C}$ , согласно которым [6], катионы Fe(III), как правило, образуют с фосфат анионами более прочные соединения (pK<sub>н</sub>([FeHPO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) = 9,75; pK<sub>н</sub>([FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>) = 3,5; pK<sub>н</sub>([Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) = 9,15), чем с сульфатными (pK<sub>н</sub>([FeSO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) = 4,18; pK<sub>н</sub>([Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) = 7,4. Наряду



с этим окислительная способность фосфатных комплексов Fe(III) должна быть ниже, чем у сульфатных.

Уменьшение содержания эквимольной смеси Fe(III) и Fe(II) в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в 10 раз практически не влияет на потенциал Pt-электрода в таком растворе, что хорошо согласуется с нернстовской зависимостью потенциала от соотношения активных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары. Напротив, изменение соотношения содержания Fe(III) и Fe(II) в смеси кислот существенно влияет на окислительную способность системы (рис. 2). Увеличение отношения содержания Fe(III) и Fe(II) на 4 порядка увеличивает  $E$  на 0,20÷0,24 В.

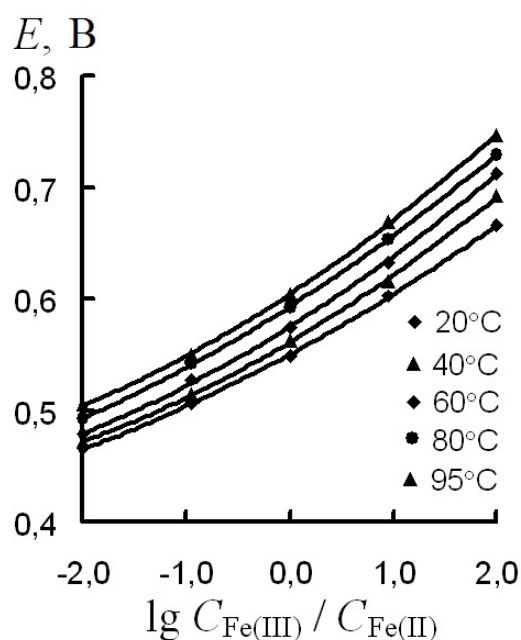


Рис. 2. Потенциалы платинового электрода в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих 0,1 М Fe(III) + Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III) и Fe(II).

Полученные нами экспериментальные результаты важны для понимания механизма защитного действия ингибиторов кислотной коррозии. Показан новый, опосредованный путь воздействия анионов раствора на защитное действие ингибитора. Анионы раствора связывают наиболее агрессивные частицы коррозионной среды, в нашем случае катионы Fe(III), в комплексные соединения, тем самым, уменьшая их окислительную способность. Такого эффекта оказывается достаточно для того, чтобы защитные слои ингибитора, формирующиеся на поверхности стали, могли препятствовать восстановлению агрессивных частиц.

## Выводы

1. Окислительная способность системы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, содержащей Fe(III) и Fe(II), снижается по мере увеличения в ней относительного содержания H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Наблюдаемый эффект является результатом формирования Fe(III) комплексов с фосфат анионами, которые являются более слабыми окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами.

2. Для 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> изменение в ней общего содержания эквимольной смеси Fe(III) и Fe(II) ( $C = 0,01 \div 0,10$  М) практически не влияет на ее окислительную способность. Напротив, увеличение относительного содержания Fe(III) в системе существенно увеличивает ее окислительный потенциал.

3. Фосфатные комплексы Fe(III) обладают меньшей окислительной способностью по сравнению с его водными и сульфатными комплексами. Этот эффект является одной из причин эффективной защиты низкоуглеродистой стали композиционными ингибиторами на основе триазолов в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или ее смесях с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих Fe(III), в сравнении с аналогичными растворами индивидуальной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Список литературы

1. Авдеев Я.Г., Киреева О.А., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. Влияние уротропина на торможение коррозии низкоуглеродистой стали в смесях серной и фосфорной кислот, содержащих Fe(III), композицией ИФХАН-92 и KNCS // Коррозия: материалы, защита. — 2017. — № 11. — С. 32-38.
2. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа // Коррозия: материалы, защита. — 2014. — №1. — С. 18-25.
3. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. // Коррозия: материалы, защита. — 2013. — № 6. — С. 17-23.
4. Techniques of electrochemistry: Electrode Processes. V. 1 / Eds.: E. Yeager and A.J. Salkind. — New York: Published by John Wiley & Sons Inc, 1972. — 592 p.
5. Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б. Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем. (Обзор) // Журнал аналитической химии. — 1976. — Т. 31. — № 11. — С. 2212-2221.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. перераб. и доп. — М.: Химия, 1971. — С. 263.

УДК 620.193

Шель Е.Ю., Дорохов А.В., Вигдорович В.И.

## ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА И ХЛОРА НА КИНЕТИКУ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С СУПЕРГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В СЛАБОКИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

**Шель Евгения Юрьевна**, аспирант 2-го года обучения технологического факультета, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия,

**Дорохов Андрей Валерьевич**, младший научный сотрудник лаборатории защиты сельскохозяйственной техники от коррозии, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия,

**Вигдорович Владимир Ильич**, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории защиты сельскохозяйственной техники от коррозии, e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия,

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

*Исследование коррозии и кинетики электродных процессов на металлах и сплавах с супергидрофобизированной поверхностью широко изучается в технологически развитых странах. В представленной работе рассмотрено влияние активных ионов водорода ( $10^{-4}$ -  $10^{-2}$  моль/л) и хлора ( $10^{-4}$ -  $10^{-2}$  моль/л) на коррозию и кинетику реакций выделения водорода, восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металла на углеродистой стали с начальным контактным углом смачивания более  $165^{\circ}$ . В результате работы были определены соответствующие порядки электродных реакций по участникам процессов с учетом величин коэффициентов активности отдельных ионов.*

**Ключевые слова:** сталь, электродные реакции, кинетика, ионы водорода, хлора.

## EFFECT OF THE ACTIVITY OF HYDROGEN AND CHLORIDE IONS ON KINETICS OF PARTIAL ELECTRODE REACTIONS ON CARBON STEEL WITH SUPERHYDROPHOBICATED SURFACE IN SILICATE CHLORIDE MEDIA

Shel E.Yu., Dorokhov AV, Vigdorovich V.I.

All-Russian Research Institute of Machinery and Oil Product Use in Agriculture

*Investigation of corrosion and kinetics of electrode processes on metals and alloys with a superhydrophobized surface is widely studied in technologically advanced countries. The influence of active hydrogen ions ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  mol/l) and chlorine ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  mol / l) on the corrosion and kinetics of hydrogen evolution, reduction of dissolved oxygen and anodic ionization of metal on carbon steel with an initial contact contact angle of more than  $165^{\circ}$  was studied in the work presented. The corresponding orders of electrode reactions for the process participants, taking into account the values of the activity coefficients of individual ions, were determined as a result of the work.*

**Key words:** steel, electrode reactions, kinetics, hydrogen, chlorine ions.

В последние 15-20 лет у исследователей наблюдается большой интерес к повышению эффективности антикоррозионной защиты металлов и сплавов посредством нанесения на корродирующую поверхность пленок гидро- или супергидрофобизатора. Такой подход обуславливает повышение контактного угла смачивания водой до  $115$ - $120^{\circ}$  или  $150$ - $170^{\circ}$ , соответственно [1-3]. Одновременно, скорость коррозии металлов снижается в 8 – 10 раз [4]. Вместе с тем наличие подобной защитной пленки, исключающей присутствие воды, требует интерпретации, объясняющей формирование ионного двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердое тело/раствор электролита. Для этого, в свою очередь необходимо выполнение ряда условий, так как гидрофобизированная поверхность

корродирующей фазы отделена от жидкости воздушной прослойкой [1, 4-6]. В связи с этим ряд исследователей принимают, что защитные поверхностные пленки не являются сплошными, а суммарная доля смоченной поверхности может достигать 10 % ее общей величины, являясь функцией качества покрытия [1, 3-6].

Цель настоящей работы - изучение кинетики реакции выделения водорода (РВВ) и анодной ионизации стали с супергидрофобизированной поверхностью в слабокислых хлоридных растворах как функция активности ионов водорода и хлора и продолжительности воздействия среды.

### Экспериментальная часть

**Методика эксперимента.** Исследования проведены при комнатной температуре на углеродистой стали Ст3 с химическим составом (%)

(мас.): С -0,2; Mn - 0,5; S -0,15; Ni – 0,20; Cu – 0,20; Cr – 0,30; Fe – остальное, на поверхность которой после текстурирования ее лазерной обработкой осаждали супергидрофобизирующий агент (метокси- $\{3-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8$  – пентадекафторооктил)окси] пропил}силан) из раствора н-декана (MAF).

Оценивалась характеристика трех типов образцов, армированных в оправку из отвержденной эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином: сталь без защитного покрытия и с супергидрофобным покрытием двух типов.

Для получения супергидрофобного покрытия типа I поверхность металла текстурировали посредством ИК-лазерного излучения наносекундной длительности с последующей хемосорбцией MAF как супергидрофобизирующего агента.

Для получения покрытия типа II на покрытие типа I дополнительно наносили наноразмерный композитный слой, состоящий из агрегатов наночастиц аэросила. После хемосорбции супергидрофобизатора образцы выдерживали не менее 336 часов при комнатной температуре для кроссшивки, протекающей в слое защитного агента.

Исследование влияния ионов водорода при комнатной температуре проведены в растворах  $x$  M HCl с  $x = 5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$  и в средах с комплексным составом электролита  $x$  M HCl + 1,0 M NaCl, в которых ионная сила растворов оставалась практически постоянной в том же интервале концентраций HCl. Действие ионов хлора оценивалось в нейтральных средах с концентрацией NaCl в интервале  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л. Анализ проведен с учетом активности отдельных ионов

посредством учета их индивидуальных коэффициентов активности [7]. Использованы электроды, армированные в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель – полиэтилен-полиамин), их начальный контактный угол смачивания –  $168,5 \pm 1,5^{\circ}$ Э, видимая площадь рабочей поверхности – 0,8 см.

Для проведения поляризационных потенциодинамических (скорость развертки потенциала – 0,66 мВ/с) измерений использован потенциостат IPC-Pro MF (разработан в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН). Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш. Противозлектрод – гладкая платина. Электрохимические измерения в рабочих растворах всех концентраций проведены при комнатной температуре в азрированных средах через 0,25 ч после погружения в корродирующую среду и далее (*in situ*) через 24, 48, 72, 120, 144 ч после пребывания в ней. Первоначально измерения выполняли в растворе с наименьшей концентрацией.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные в растворах с составом электролита  $x$  M HCl кинетические параметры могут быть функциями как катионов  $H_3O^+$ , так и анионов хлора  $Cl^-$ . Разделить вклады этих ионов в подобных экспериментах не представляется возможным.

Однако это можно сделать, используя комплексный электролит  $x$  M HCl + (1- $x$ ) M LiCl. В этом случае аналитическая концентрация ионов хлора остается фиксированной при изменении  $C_{H^+}$ , а постоянство ионной силы позволяет, в первом приближении, предполагать, что  $f_{H^+}$  не зависит от  $C_{H^+}$  и  $a_{H^+}$  пропорциональна  $C_{H^+}$ . Тогда достаточно однозначно можно оценить значение  $d \lg i_a / d \lg a_{H^+}$ . Соответствующие данные приведены в таблице.

Таблица. Влияние продолжительности воздействия слабых кислотных хлоридных растворов с переменной и постоянной ионной силой на кинетические параметры парциальных электродных реакций на стали с супергидрофобизированной поверхностью

Параметр	Время от начала погружения в раствор				
	0,25	24	48	120	144
	<i>Состав электролита <math>x</math> M HCl</i>				
$dE_k/d \lg i_k, B$	0,120	0,100	0,120	0,090	0,10
$dE_k/d \lg i_a, B$	0,070	0,110	0,090	0,070	0,08
$d \lg i_k / d \lg a_{H^+}$	0	0	0	0	0
$d \lg i_a / d \lg a_{H^+}$	2,7	2,7	3,0	3,0	3,0
$d \lg i_{кор} / d \lg a_{H^+}$	-	0,85	1,5	1,6	0,9
$d \lg i_{пред.кат} / d \lg a_{H^+}$	-	-	-	-	-
	<i>Состав электролита <math>x</math> M HCl + 1,0 M NaCl</i>				
$dE_k/d \lg i_k, B$	0,130	-	-	-	-
$dE_k/d \lg i_a, B$	0,080	0,100	0,065	0,070	<0
$d \lg i_k / d \lg a_{H^+}$	0	>0	>0	>0	-
$d \lg i_a / d \lg a_{H^+}$	-2,0	>-0,5	1,0	1,0	<0
$d \lg i_{кор} / d \lg a_{H^+}$	0,8	>0	1,3	1,2	-
$d \lg i_{пред.кат} / d \lg a_{H^+}$	-	-	0,85	0,90	-

Результаты, полученные на образцах типа II в средах  $x$  M HCl + 1,0 M NaCl в интервале  $x$ , равном  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л, в целом подтвердили удовлетворительную корреляцию кинетических параметров парциальных электродных реакций на

обоих типах супергидрофобизированных электродов. Вместе с тем, они показали наличие особенностей при протекании на них катодных процессов и анодной ионизации, связанных с характером влияния активности  $a_{H^+}$  (по сравнению с

незащищенной сталию). Кроме того, сопоставление экспериментальных данных, полученных в слабокислых средах с переменной и постоянной ионной силой, позволяет считать, что в растворах состава  $xM\text{HCl}$  основной вклад в особенности кинетики электродных реакций вносят ионы гидроксония. Это подтверждается качественной близостью и характером изменения величин  $dI_{gk}/dI_{ga_{H^+}}$  и  $dI_{ga}/dI_{ga_{H^+}}$  в слабокислых средах с составом электролита  $xM\text{HCl}$  и  $xM\text{HCl} + (1-x)M\text{NaCl}$ .

При рассмотрении влияния активных ионов хлора отмечено следующее. На начальной стадии воздействия среды наблюдается существенная связь потенциала коррозии с  $a_{Cl^-}$ . Так переход от  $5 \cdot 10^{-4}$  к  $10^{-2}$  М растворам  $\text{NaCl}$  понижает  $E_{кор}$  стали, гидрофобизированной в соответствии с получением I типа образцов на  $-0,150$  В при одновременном ускорении анодной реакции в интервале  $C_{Cl^-}$  от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  М. Далее концентрационный эффект анионов хлора практически отсутствует. Величина  $dE/dI_{ga}$  приближается к  $0,080$ В, скорость коррозии стали возрастает симбатно облегчению анодного процесса. Через 144 ч пребывания в растворе хлорида натрия для электродов типа I картина следующая:

$$dE_k/dI_{gk}=0,070\text{В}; dE_a/dI_{ga}=0,070\text{В}; \\ dI_{gk}/dI_{ga_{Cl^-}}=1,1; dI_{ga}/dI_{ga_{Cl^-}}=1,2$$

Вместе с тем картина, наблюдаемая на электродах типа II не всегда соответствует характерной для покрытия типа I. Так через 0,25 ч после погружения в раствор  $dE_k/dI_{gk} = 0,100 \dots 0,110$  В,  $dE_a/dI_{ga} = 0,030 \dots 0,065$  В, в зависимости от  $a_{Cl^-}$ ;  $dI_{gk}/dI_{ga_{Cl^-}} = 0$  в интервале концентраций аниона  $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Лишь при наименьшем содержании хлорида натрия скорость анодной ионизации существенно замедлена.

Через 24 ч пребывания электрода в коррозионной среде различия сохраняются. Они особенно характерны для анодного процесса. Величина  $dE_k/dI_{gk}$  снижается до  $0,090$  В, хотя  $dE_a/dI_{ga}$  остается на прежнем уровне ( $0,060$  В). Величина  $dI_{gk}/dI_{ga_{Cl^-}} < 0$ ,  $dI_{ga}/dI_{ga_{Cl^-}} = 1,5$ , тогда как она принимает нулевое значение для электродов типа I.

Важно, что после 48 ч выдержки в нейтральной хлоридной среде ситуация для гидрофобизированных электродов обеих серий сближается.

Поведение углеродистой стали с гидрофобизированной поверхностью определяется наличием на ней смоченных участков, на которых защитный эффект отсутствует.

Супергидрофобизация поверхности стали обуславливает значительное изменение во времени кинетических параметров парциальных электродных реакций в разбавленных хлоридных растворах. Стационарное состояние достигается только через 120 ч, независимо от способа нанесения супергидрофобизатора. При достижении

стационарного состояния потенциалы коррозии стали, корродирующей в активном состоянии принимают отрицательные значения ( $-0,550 \dots -0,580$  В) за счет торможения катодной реакции. Протекание анодной реакции облегчается и скорость коррозии стали в текущие моменты времени и при достижении стационарного состояния возрастает с повышением концентрации ионов хлора ( $1,0 \leq dI_{ga}/dI_{ga_{Cl^-}} \leq 2$ ;  $1,0 \leq dI_{gk_{кор}} \leq 1,3$ ), что также указывает на участие анионов галогена в анодном процессе.

*Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам лаборатории поверхностных сил ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН академику РАН Людмиле Борисовне Бойнович и заведующему лабораторией д.ф.-м. наук Александру Михайловичу Емельяненко за помощь в текстурировании поверхности и нанесении на нее супергидрофобизированного агента на поверхность стали.*

*Исследования выполнены при финансировании Российским научным фондом, проект № 18-16-00006*

#### Список литературы

1. Boinovich L.B., Gnednikov S.V., Alpysaeva D.A., Egorin V.S., Emel'yanenko A.M., Sinebryuhov S.L., Zaretckaya A.R. Corrosion resistance of composite coating on bow-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers// Corros.Sci.. 2012. Vol. 55. - P. 228-245.
2. Алпыбебаева Д.А., Вершок Д.Б., Емельяненко А.М., Батищев О.В., Кузнецов Ю.И., Бойнович Л.Б. Супергидрофобизация низкоуглеродистой стали поверхностными покрытиями//Коррозия: материалы, защита. 2013. № 8. - С. 42 – 47.
3. Boinovich L.B., Emel'yanenko A.M. The behavior of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings and solid/water interface // Colloids and Surfaces A physicochemical and engineering aspects. 2015. Vol.481. - P.167-175.
4. Ou J., Liu V., Li W., Xue V., Li C. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ti alloys in NaCl solutions// Applied Surface Science. 2012. Vol. 258. - P.4724-4728.
5. Lu Z., Wang P., Zhang D. Super- hydrophobic film fabricated on aluminium surface as barrier to atmospheric corrosion in a marine environment // Corros. Sci. 2015. Vol. 258. - P. 287-296.
6. Lu D., Ou J., Xue M., Wang F. Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solutions // Applied Surface Science. 2015. Vol.333. - P. 163 -169.
7. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.

УДК 669.018.2.-620.194

Иванов Е.С., Гузенкова А.С., Иванов С.С.

**ИНГИБИРОВАНИЕ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ КИСЛОТНОГО ТРАВЛЕНИЯ****Иванов Сергей Сергеевич**, д.т.н., профессор Московский политехнический университет, г. Москва, Шипиловская ул., д. 23, корп. 2, кв. 403, тел. 8-966-316-99-05, [3943683@rambler.ru](mailto:3943683@rambler.ru)**Иванов Евгений Сергеевич****Гузенкова Александра Сергеевна**

*В работе установлены основные закономерности влияния ингибиторов и индивидуальных веществ на общую коррозию, наводороживание и механические характеристики стали ЭИ-643 после кислотного травления. Изученные добавки снижают скорость коррозии и, за исключением тиомочевины, в разной степени уменьшают содержание водорода в стали ЭИ-643. По результатам исследований выделены группы ингибиторов и индивидуальных веществ по степени их влияния на пластичность и предел кратковременной прочности, исследуемой стали.*

**Ключевые слова:** кислотное травление, высокопрочная сталь, ингибиторы коррозии, наводороживание, механические характеристики.

**INHIBITION OF FRAGILE DESTRUCTION OF HIGH-STRENGTHEN STEELS AFTER ACID ETCHING**

*This paper presents the main obtained regularities of the effect of inhibitors and individual substances on general corrosion, hydrogenation and mechanical characteristics of EI-643 steel after acid etching. The studied additives reduce the corrosion rate and, with the exception of thiourea, reduce to varying degrees the hydrogen content in EI-643 steel. After analyzing results of the research, groups of inhibitors and individual substances are distinguished according to their degree of influence on plasticity and the limit of short-term strength of the explored steel.*

**Keywords:** acid etching, high-strength steel, corrosion inhibitors, hydrogenation, mechanical characteristics.

Серьезным препятствием для эффективного применения высокопрочных мартенситных сталей является их высокая чувствительность к хрупкому разрушению, происходящему при кратковременном или длительном приложении растягивающих напряжений. Во многих случаях хрупкое разрушение высокопрочных сталей развивается в результате охрупчивающего действия водорода без одновременного участия коррозионного процесса (замедление разрушения). Случаи хрупкого разрушения таких сталей отмечаются в технологических средах химической, нефтехимической промышленности, авиации, судостроении, машиностроении [1].

Значительное влияние на сопротивление высокопрочных сталей хрупкому разрушению оказывает водород, проникающий в сталь в результате проведения различных технологических процессов. К настоящему времени насчитывают около 40 различных источников проникновения водорода в сталь. При химическом обезжиривании и травлении в кислотах во многих случаях часть выделяющегося водорода внедряется в сталь, вызывая ухудшение механических свойств. Чувствительность к водороду (водородное охрупчивание) возрастает с повышением предела прочности и содержания водорода, а снижение механических характеристик наиболее заметно на параметрах пластичности: относительных величинах сужения и удлинения [1,5].

Активными способами защиты против хрупкого разрушения высокопрочных сталей является не только создание новых, не склонных к этому виду разрушения, металлических сплавов, но и совершенствование технологии выплавки и обработки

стали (рафинирование, снижение содержания неметаллических включений, термическая и другие виды обработки). Повышение сопротивления высокопрочных сталей хрупкому разрушению успешно достигается применением распространенного метода противокоррозионной защиты – введением ингибиторов коррозии в коррозионную среду [1-7].

В работе рассмотрено влияние различных ингибиторов коррозии на механические характеристики высокопрочной стали после травления в кислой среде.

Изменение механических характеристик стали ЭИ-643 после травления 4М растворе соляной кислоты при комнатной температуре оценивали на разрывной машине УММ-5 при скорости растяжения 2 мм/мин. Испытаниям подвергали образцы диаметром 5 мм после термической обработки (закалка с 900 °С и отпуск при 200 °С). Из экспериментальных данных рассчитывали предел кратковременной прочности  $\sigma_b$  и относительного сужения (или пластичность)  $\Psi$ .

Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом. Использовали ингибиторы БА-6 (продукт конденсации бензиламина с уротропином), ПКУ (продукт конденсации уротропина), ЧМ (смесь хинолиновых оснований с пенообразователем), ПБ-8 (продукт конденсации моноэтаноламина с уротропином), катапин К (параалкил бензилперидиний хлорид), уротропин, тиомочевину, продукты конденсации циклического амина с альдегидами: с уксусным (ГМУ), пропионовым (ГМП), масляным (ГММ) валериановым (ГМВ), салициловым (ГМС), коричным (ГМК), бензальдегидом (ГМБ) и индивидуальное соединение 1,3,5-трибензилтригидро-симм-триазин (ТТТ).

Содержание добавок – 5 г/л, время травления - 1 час. Параллельно с коррозионными испытаниями определяли содержание водорода спектральным методом, которое выражали в  $\text{см}^3/100 \text{ г}$  стали. Результаты исследований приведены в таблице.

**Таблица. Влияние ингибиторов на скорость коррозии К, содержание водорода  $V_{\text{H}_2}$ , пластичность  $\psi$  и предел кратковременной прочности  $\sigma_{\text{в}}$  после травления стали ЭИ -643 4М НСІ в течении 1 ч**

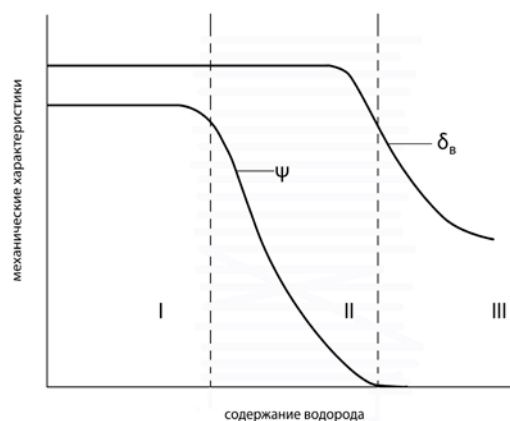
№	Коррозионная среда 4М НСІ+ 5 г/л добавки	К, г/М <sup>2</sup> · ч	$V_{\text{H}_2}$ , $\text{см}^3/100\text{г}$	$\Psi$ , %	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа
1.	Воздух (исходное состояние)	-	1,3	48,5	1853
2.	4М НСІ	1,4	9,4	20,0	1859
3.	БА-6	0,19	1,3	47,0	1864
4.	ГМВ	0,16	1,3	49,9	1879
5.	Катапин К	0,19	1,6	44,8	1863
6.	ГМК	0,16	1,7	48,2	1851
7.	ПКУ	0,47	2,1	46,9	1872
8.	ГМП	0,17	2,4	47,4	1864
9.	ПБ-8	0,37	2,8	46,0	1863
10.	ТТТ	0,19	4,1	48,3	1852
11.	ЧМ	0,19	4,2	45,8	1835
12.	ГММ	0,17	4,3	44,5	1858
13.	ГМС	0,18	4,7	47,9	1852
14.	ГМБ	0,21	5,1	43,3	1875
15.	ГМУ	0,19	6,3	38,7	1853
16.	Уротропин	0,84	7,1	31,5	1861
17.	Тиомочевина	0,74	29,0	0	1404

Из полученных данных видно, что все исследованные добавки снижают скорость коррозии стали ЭИ-643 по сравнению с испытаниями в 4М НСІ без добавок. За исключением тиомочевины все добавки снижают содержание водорода в исследуемой стали, а добавки ингибиторов БА-6 и ГМВ полностью подавляют наводороживание стали ЭИ-643. Введение в 4М НСІ раствор тиомочевины приводит к значительному (до  $29,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали) повышению содержания водорода в стали по сравнению с травлением в соляной кислоте без добавок ( $9,4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали).

Так как все исследуемые добавки в раствор соляной кислоты снижают скорость коррозии, которая носит равномерный характер, то изменение механических характеристик исследуемой стали вызвано проникающим в сталь водородом.

Как видно из этих данных, пластичность стали практически не меняется при содержании водорода до  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали, а предел кратковременной прочности стали остается неизменным в интервале содержания водорода до  $10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали. Дальнейшее повышение содержания водорода снижает механические характеристики исследуемой стали, причем снижение пластичности с повышением содержания водорода в стали происходит более интенсивно, чем предела кратковременной прочности. Так при содержании водорода в стали  $29,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали пластичность близка к нулю, а предел кратковременной прочности равен  $1540 \text{ МПа}$ . Исходя из полученных

и известных данных [2-4], изученные добавки по их влиянию на механические характеристики после травления в соляной кислоте можно разделить на три группы [1-4] (рис.1)



**Рис.1 Схема изменения механических характеристик стали ЭИ-643 от содержания водорода после травления (римские цифры-группы ингибиторов)**

Первая группа - ингибиторы сохраняющие исходную пластичность и предел кратковременной прочности и снижающие содержания водорода в стали до  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали БА-6, ПКУ, ЧМ, ПБ-8, катапин К, ГМВ, ГМК, ГМС, ГММ, ГМП, ТТТ.

Вторая группа – ингибиторы, сохраняющие исходный предел кратковременной прочности и снижающие пластичность стали ГМБ, ГМУ, уротропин. Эти ингибиторы снижают содержание водорода в стали до значений  $5,0-10,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$

Третья группа - ингибиторы, снижающие предел кратковременной прочности при полной потере пластичности стали и стимулирующие проникновение водорода в сталь более  $10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали.

Полученные данные в виде зависимости механических характеристик стали от содержания в ней водорода (рис.1) позволяют наглядно выделить каждую из перечисленных групп, которая может быть использована для обоснованного выбора ингибиторов кислотного травления высокопрочных сталей.

#### Список литературы

1. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974-274 с.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы кислотной коррозии. М.: Металлургия, 1986-175 с.
3. Иванов Е.С., Балезин С.А., Иванов С.С. Ингибиторы кислотной коррозии и их влияние на механические свойства высокопрочной стали. // Защита металлов-1980-№1- С.80-83
4. Иванов Е.С., Гузенкова А.С., Иванов С.С. // Ингибиторы кислотного травления сталей. Энциклопедический справочник.- 2014-№ 5 – С.18-25
5. Никольский И.В. Наводороживание стали при кислотном травлении М.: Просвещение, 1968-135 с
6. Решетников С.М. Ингибирование кислотной коррозии металлов Л.: Химия, 1986-144 с
7. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы кислотной коррозии металлов Киев.: Техника, 1981-181 с.

УДК 544.654.2:669.546.62

Казаковцева Н.А., Никитина Е.В., Хвостов С.С., Каримов К.Р.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЭП-823 В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl С ДОБАВКАМИ (Nd, Ce, U)Cl<sub>3</sub>.

**Никитина Евгения Валерьевна**, доцент, к.х.н., научный сотрудник лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, Академическая ул., д. 20. E-mail: neekeetina@mail.ru

**Казаковцева Наталья Александровна**, инженер лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН. E-mail: [nat\\_art@inbox.ru](mailto:nat_art@inbox.ru)

**Хвостов Сергей Сергеевич** – аспирант физико-технологического института Уральского Федерального Университета, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 21.

**Каримов Кирилл Раульевич** – младший научный сотрудник лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН.

*В настоящее время отсутствуют данные о коррозионном поведении стали ЭП-823 в расплавах различных солевых систем, в частности в расплаве хлоридов. Эти данные необходимы для разработки пирохимического метода мягкого хлорирования переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В настоящей работе исследована высокотемпературная коррозия стали марки ЭП-823 в расплаве LiCl-KCl, с различными концентрациями трихлоридов неодима, церия и урана.*

**Ключевые слова:** коррозия, расплавы, сталь, хлориды.

## INVESTIGATION OF HIGH-TEMPERATURE CORROSION OF STEEL EP-823 IN LiCl-KCl MELT WITH ADDITIVES OF (Nd, Ce, U)Cl<sub>3</sub>.

Kazakovtseva N.A., Nikitina E.V., Hvostov S.S.,\* Karimov K.R.

Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia

\* Institute of Physics and Technology of the Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

*At present, there are no data on the corrosive behavior of EP-823 steel in melts of various salt systems, in particular in chloride melt. These data are necessary for the development of a pyrochemical method for the soft chlorination of the reprocessing of spent nuclear fuel (SNF). In the present work, high-temperature corrosion of EP-823 grade steel in a LiCl-KCl melt, with different concentrations of neodymium, cerium and uranium trichlorides was investigated.*

**Keywords:** corrosion, melts, steel, chlorides.

### Введение.

Из стали марки ЭП-823 изготавливаются оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), заполненных ядерным топливом. При использовании пирохимического метода мягкого хлорирования переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предусмотрено растворение оболочек ТВЭЛов в расплаве хлоридов.

Солевые расплавы становятся все более популярными из-за возможности их использования при переработке высокооблученного ядерного топлива с малым временем выдержки. Это связано с увеличением эффективности разделения основных компонентов топлива, удалении продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами.

Коррозия металла в расплавленных солях определяется степенью разрушения металла в данной среде при заданных условиях. При этом определяют количество металла, протекшего с единицы поверхности за определенное время. Однако, не меньший интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения представляет качественная характеристика процесса: характер разрушения металлической фазы, природа образовавшихся

продуктов, их распределение в поверхностном слое и в солевом расплаве.

В данной работе проведены эксперименты по исследованию высокотемпературной коррозии стали марки ЭП-823 в расплавах KCl-LiCl, с добавлением трихлорида церия (от 0,1 до 1 мол.%), трихлорида неодима (от 0,1 до 1 мол.%), трихлорида урана (1 мол.%). Церий и неодим в данном исследовании являются аналогами плутония и урана, соответственно. По их влиянию на коррозию стали можно будет сделать предварительные выводы о характере коррозии, о факторах, на нее влияющих – времени выдержки, температуре, агрессивности солевой среды, концентрации активных веществ.

### Экспериментальная часть.

Для проведения коррозионных испытаний требовалось приготовление следующих безводных солевых систем: эвтектическая смесь KCl-LiCl-CeCl<sub>3</sub> (0,1-1 мол.%), KCl-LiCl-NdCl<sub>3</sub> (0,1-1 мол.%), KCl-LiCl-UCl<sub>3</sub> (1 мол. % UCl<sub>3</sub>). В качестве исходных соединений для получения использованы хлорид лития (А.С.С., безводный, 99%+, Aldrich) и хлорид калия (ОСЧ 5-4, ТУ 6-09-3678-74).

Индивидуальные хлориды и трихлориды церия и неодима сушили в кварцевых ячейках под вакуумом при 300°C в течение 3-5 ч. Затем температуру

повышали до величины, на 50 градусов превышающей температуру плавления соответствующей соли.

Трихлорид урана готовили металлтермическим восстановлением тетрахлорида урана избытком цинка при 600 °С в кварцевой ячейке

Требуемые для эксперимента солевые электролиты готовили растворением необходимого количества  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{UCl}_3$  в расплаве двойной эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$  в инертном боксе. Контейнером для расплава служили тигли из стеклогуглерода марки СУ-2000. Тигель, содержащий навески солевых композиций, помещали в печь, разогревали до 650 °С, соответственно, и выдерживали в течение 6 ч. Готовые плавы хранили в сухом инертном боксе Glovebox Systemtechnik GmbH в атмосфере высокочистого аргона.

Навеску предварительно подготовленных солей помещали в алуновыи тигель. Туда же помещались стальной образец на платиновом токоподводе, вмонтированном в пробку ячейки. Собранную ячейку соединяли с газовакуумной системой и подвергали вакуумированию в течение 10 минут для проверки на герметичность. Затем ячейку помещали в печь и продолжали вакуумирование до достижения заданной температуры. Температура измерялась с помощью термопары хромель-алюмель, помещенной в алуновыи чехол. По достижении заданной температуры вакуумирование прекращали, ячейку заполняли аргоном, очищенным от следов влаги и кислорода. В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали избыточное давление аргона. Образцы выдерживали от 1 до 24 ч. в опытах с церий- и неодим- содержащими композициями. Опыты с трихлоридом урана проводились в течении 20-100 ч. В ряде опытов во время выдержки образцов в расплаве измеряли их потенциалы коррозии относительно хлорсеребряного электрода сравнения при помощи потенциостата Biologic SP-50. Хлорсеребряный электрод сравнения состоял из кварцевой пробирки с конструкционным отверстием в нижней части, плотно забитым асбестом, содержащей хлорид серебра и серебряную проволоку толщиной 1 мм. После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (спирт, вода (20 - 80°C)). Образцы, которые исследовались в урансодержащих солевых системах, отмывали азотной кислотой.

#### Обсуждение результатов.

Характер разрушения поверхности образцов из стали марки ЭП-823 после выдержки в расплаве  $\text{KCl-LiCl-UCl}_3$  при 500 °С сплошной неравномерный, на образцах уже после 20 ч выдержки при 650 °С отчетливо наблюдается локализация коррозии на границах зерен стали (рис. 1а). При 650 °С глубина проникновения коррозии составляет около 40–60 мкм

после 100 ч выдержки (рис. 1б). Причиной локализации коррозионных процессов является образование вторичных фаз вдоль границ зерен. Скорость их образования зависит от температуры выдержки. Как правило, процессы выделения вторичных фаз интенсифицируются при температурах выше 500–550 °С. [1–3]. По этой причине отличается характер разрушения поверхности стали ЭП 823 после выдержки при 500 и 650 °С. При более низкой температуре процесс образования и роста вторичных фаз происходит медленно, что в итоге затрудняет развитие межкристаллитной коррозии. При 650 °С происходит значительная сенсбилизация стали, по границам зерен наблюдается цепочечное выделение вторичных фаз, что при контакте с электролитом приводит к развитию межкристаллитной коррозии.

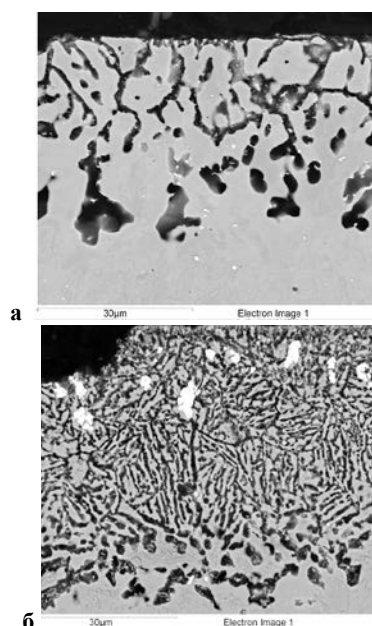


Рис. 1. Микроструктура образцов стали ЭП-823 после выдержки в расплаве  $\text{KCl-LiCl-UCl}_3$  при 650 °С в течение а) 20 ч.; б) 100 ч. Увеличение 30 мкм.

Также осуществлен химический анализ поверхности образцов стали, полученные результаты. Из полученных данных следует, что поверхность стали, контактировавшая с расплавом, обеднена по хрому и обогащена по молибдену и ниобию, которые являются наиболее электроположительными компонентами стали ЭП-823. Этот факт подтверждают данные, полученные при химическом анализе солевых плавов о преимущественном вытравливании с поверхности образцов хрома.

Данные по скорости коррозии стали марки ЭП-823 в урансодержащем расплаве в зависимости от температуры и времени выдержки приведены в табл. 1.

Таблица 1. Скорости коррозии образцов стали ЭП 823 в расплаве  $\text{LiCl-KCl-UCl}_3$  в зависимости от температуры и продолжительности выдержки

Температура выдержки, °С	Время выдержки, ч		Время выдержки, ч	
	20	100	20	100
	мм/год		г/м <sup>2</sup> ·ч	
500	3.85±0.41	1.24±0.11	3.45±0.39	1.19±0.1
650	6.17±0.87	2.00±0.24	5.98±0.82	1.96±0.21



После выдержки в расплавах  $KCl-LiCl-CeCl_3$ ,  $KCl-LiCl-NdCl_3$  поверхность стального электрода дифференцирована, ксеноморфные кристаллические образования со значительным рельефом соседствуют с темными участками. При этом спектральное распределение элементов в отдельных точках примерно одинаковое, хрома на поверхности не обнаружено, что подтверждает концепцию о коррозии через зерна карбида хрома, их выкрашивание и создание электрохимической гетерогенности (рис. 2-3).

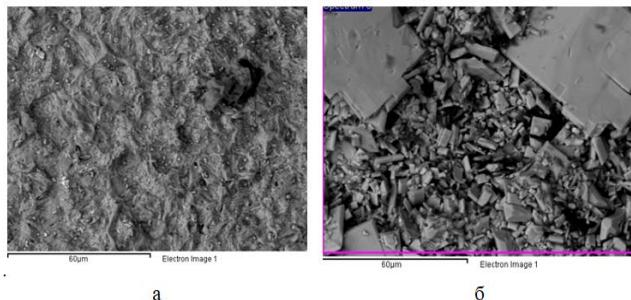


Рис. 2. Микрофотография поверхности стального электрода, выдержанного 8 ч в контакте со смесью  $LiCl-KCl$ , содержащей а) 0,1 мол. %; б) 1 мол. % трихлорида церия при  $500\text{ }^{\circ}C$ .

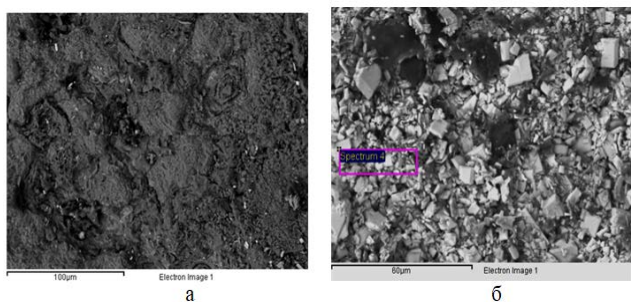


Рис. 3. Микрофотография поверхности стального электрода, выдержанного 8 ч в контакте со смесью  $LiCl-KCl$ , содержащей а) 0,1 мол. %; б) 1 мол. % трихлорида неодима при  $500\text{ }^{\circ}C$ .

На развитой поверхности образцов отчетливо видны разнородные участки и распределение элементов показывает дифференциацию поверхности, концентрация трихлоридов церия и неодима максимальна на таблитчатых кристаллах различных размеров, а на темных участках, представляющих собой очаги коррозии, церия и неодима не обнаружено. Скорее всего, имеет место солевая пассивация части поверхности соединениями типа  $K_3CeCl_6$  и  $K_3NdCl_6$ .

Полученные данные о расходе коррозии, в зависимости от концентраций трихлоридов церия и неодима подтверждают теорию о солевой пассивации. Для примера приведены данные только для солевой системы с трихлоридом церия (табл. 2). Скорости коррозии и потенциалы стального электрода в системе с трихлоридом неодима имеют близкие к указанным в табл. 2 численные значения.

Таблица 2. Скорости коррозии и потенциалы образцов стали ЭП 823 в расплаве  $LiCl-KCl-nCeCl_3$  в зависимости от температуры, продолжительности выдержки и концентрации трихлорида церия.

T, K	C, мол. %	t, ч	Скорость коррозии, $г/(м^2 \text{ ч})$	$\phi_k, В$
723	1,0	4	3,36	-0,283
773	1,0	2	6,33	
773	0,2	4	15,44	-0,243
773	0,5	4	12,69	-0,245
773	1,0	4	10,69	-0,251
773	2,0	4	12,56	-0,259
773	5,0	4	12,27	-0,267
773	1,0	8	7,31	–
773	1,0	12	6,70	–
773	1,0	24	4,84	–
823	1,0	4	23,23	-0,243

### Выводы по работе.

Скорость коррозии образцов стали ЭП 823 в расплавленных урансодержащих солях электролитах составляет при выдержке 100 часов при  $500\text{ }^{\circ}C$   $1.24 \pm 0.11$  мм/год, при  $650\text{ }^{\circ}C$   $2.00 \pm 0.24$  мм/год.

Трихлорид урана оказывает активирующее действие на коррозию стали в расплаве хлоридов лития и калия. Характер разрушения поверхности образцов после выдержки при  $500\text{ }^{\circ}C$  сплошной неравномерный, а при  $650\text{ }^{\circ}C$  отчетливо наблюдается локализация коррозии на границах зерен стали, что связано с образованием вторичных фаз вдоль границ зерен, что при контакте с электролитом приводит к развитию межкристаллитной коррозии. Тот факт, что наиболее электроотрицательные компоненты стали: хром, марганец, железо растворяются, указывает на электрохимическую природу процесса коррозии.

Трихлориды церия и неодима оказывают слабое ингибирующее действие на коррозию стали в расплаве  $LiCl-KCl$ , главным образом за счет адсорбционных эффектов (частичная блокировка поверхности и трансформация комплексов, образованных компонентами стали с компонентами расплава).

С термодинамической точки зрения образование твердых растворов компонентов исследуемой стали с церием и неодимом в данных условиях невозможно. По всей видимости, происходит замещение ионов щелочных металлов на ионы лантаноидов во внешней координационной сфере комплексов.

### Список литературы.

1. Devine T.M., Ritter A.M., Drummond B.J. Influence of heat treatment on the sensitization of 18Cr-2Mo-Ti stabilized ferritic stainless steel. // Met. Trans. A. – 1981. Vol. 12 A. № 12. – P. 2063–2069.
2. Sung J.H. [et al.]. Phase changes of AISI 430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment. // Mat. Sci. Eng. A. – 2008. Vol. 489 A. № 1-2. – P. 38–43.
3. Ogwu A.A., Davies T.J. Improving the sensitization resistance of ferritic stainless steels. // Scrip. Mat. – 1997. Vol. 37. № 3. – P. 259–263

УДК 620.193.82:691.3

Клименко Н.Н., Бабусенко Е.С., Солдаткина А.Д.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСТОЙКОСТИ БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ В УСЛОВИЯХ ГРИБНОЙ КОРРОЗИИ

**Клименко Наталия Николаевна** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов; e-mail: klimenko\_nata@mail.ru

**Бабусенко Елена Сергеевна** – к.б.н., доцент кафедры биотехнологии

**Солдаткина Анастасия Дмитриевна** – студентка 3 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе исследованы физико-химические и эксплуатационные свойства безобжиговых материалов на жидкостекльном связующем, а также их биостойкость в условиях грибной коррозии. Описан комплекс технологических мероприятий, направленных на упрочнение и уплотнение структуры высококремнеземистых материалов, повышение сопротивления к грибной коррозии, включающий в том числе модифицирование фунгицидными фторсодержащими добавками.*

**Ключевые слова:** биоповреждение, коррозия, грибки, безобжиговые строительные материалы, доменный шлак, жидкое стекло, грибная коррозия.

## INVESTIGATION OF BIOSTABILITY OF LOW-TEMPERATURE CURING MATERIALS ON THE LIQUID-GLASS BINDER UNDER THE CONDITION OF FUNGAL CORROSION

Klimenko N.N., Babusenko E.S., Soldatkina A.D.

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

*The physical-chemical properties and service characteristics of low-temperature curing materials on a liquid-glass binder, as well as their biocompatibility under fungal corrosion conditions, are investigated. A complex of technological measures aimed at strengthening and consolidating the structure of high-siliceous materials, increasing resistance to fungal corrosion, including modification with fungicidal fluorine-containing additives is described.*

**Keywords:** biodeterioration, corrosion, fungi, low-temperature curing building materials, blast furnace slag, liquid glass, fungal influenced corrosion.

Одной из нерешенных проблем современного материаловедения остается проблема коррозии строительных материалов под действием микроорганизмов и продуктов их метаболизма – биокоррозия [1]. Опасность биокоррозии состоит в том, что она, как правило, катализирует химическое и механическое разрушение материала, что приводит к значительному снижению его экономической ценности. Кроме того, биокоррозия вызывает биологическое засорение окружающей среды.

В последнее время все больший интерес строительной индустрии вызывают безобжиговые бесцементные материалы в силу повышенной энергоэффективности и экологичности. Повышение эксплуатационных свойств безобжиговых материалов на жидкостекльном связующем является актуальной задачей, так как обеспечит расширение областей их применения и повысит конкурентоспособность по сравнению с традиционными строительными материалами [2].

Традиционные строительные материалы (вяжущие, керамические) сильно подвержены разрушительному воздействию микроорганизмов и,

в частности, плесневых грибов [3]. Цель данного исследования - изучение влияния биологической (грибной) коррозии на безобжиговый высококремнеземистый материал (БВКМ) на жидкостекльном связующем и оценка эффективности использования фторсодержащих добавок для защиты от биоповреждений. Объектами настоящего исследования являются материал (БВКМ на основе механоактивированного минерального наполнителя и жидкостеклового связующего) и биоцид (модифицирующие фторсодержащие добавки).

В качестве неорганической основы композита использовали наиболее инертные по отношению к различным (биологическим и химическим) агрессивным средам материалы – кварцевый песок и гранулированный доменный шлак, суммарное содержание которых в исходной смеси достигало 80 мас. %. Связующим служило натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3 и плотностью 1500 кг/м<sup>3</sup>. Для улучшения формовочных свойств смеси в ее состав вводили технологическую добавку – тетраэтоксисилан (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si (этилсиликат). В качестве фунгицидной добавки использовали

кремнефтористый натрий (1 – 3 мас. %) или отход производства фтористых солей - диоксид кремния фторсодержащий (ДОКФ) в эквивалентных по содержанию фтора количествах. Синтез материалов проводили по безобжиговой технологии, включающей помол и смешивание компонентов с последующим формованием и тепловлажностной обработкой заготовок при температуре  $85 \pm 5$  °С. Формование заготовок осуществляли методом прессования с целью снижения пористости материала и повышения его прочности, плотности и, как следствие, устойчивости к биоповреждениям.

Исследование синтезированных материалов включало оценку их физико-химических и эксплуатационных свойств (плотность (ГОСТ 12730.1-78), водостойкость (ГОСТ 30629-99), морозостойкость (ГОСТ 10060-2012), механическая прочность (ГОСТ 10180-2012), химическая стойкость (ГОСТ 25881-83) и истираемость (ГОСТ 13087-81). Испытания материалов на грибостойкость и фунгицидные свойства проводили в соответствии с ГОСТ 9.048-89 в условиях отсутствия минеральных и органических загрязнений (стерильные условия), и условиях, имитирующих минеральные и органические загрязнения. В качестве агрессивных биологических организмов были выбраны плесневые грибы (*Aspergillus terreus* Thorn, *Aureobasidium pullulans* Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thorn, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Trichoderma viride* Pens, в том числе *Aspergillus niger* van Tieghem и *Penicillium chrysogenum*), поскольку они, наряду с бактериями и микроскопическими водорослями, вызывают наибольшие биоповреждения строительных материалов. Для сравнительных испытаний использовали образцы гипса и портландцемента. Температуру и влажность среды поддерживали оптимальными для развития грибов. Продолжительность испытаний составляла 28 суток с промежуточным осмотром через 14 суток. С целью выявления длительности фунгицидного эффекта еще один контрольный осмотр проводили через 60 суток испытаний. Грибостойкость и фунгицидные свойства материала оценивали по степени покрытия поверхности образца спорами и мицелием плесневых грибов, используя оптическую микроскопию (микроскоп «Olympus BX51»), по пятибалльной шкале в соответствии с ГОСТ.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о высоком уровне эксплуатационных свойств синтезированных безобжиговых высококремнеземистых материалов: прочность при сжатии: 95 – 140 МПа; прочность при изгибе: 20 – 50 МПа; истираемость: 0,09 – 0,15 г/см<sup>2</sup>; водостойкость (Кразмягчения): 0,8 – 1; морозостойкость F100. Коэффициент химической стойкости синтезированных высококремнеземистых материалов после двух циклов испытаний (60 сут.) в растворах неорганических кислот равен 0,8-0,9, что позволяет отнести эти материалы к высокостойким. Остаточная прочность высококремнеземистых

композитов после 60 сут. экспозиции в растворах NaOH и NaCl составила 95 % и более.

Грибостойкость и фунгистатичность разработанных высококремнеземистых композитов, значительно превышает уровень соответствующих параметров традиционных строительных материалов. Грибостойкость композитов в стерильных условиях оценивается как 0 баллов (под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено), т.е. материалы не содержат веществ, которые могли бы служить питательной средой для плесневых грибов. В условиях загрязнения среды минеральным и органическими веществами композиты проявляют сильный фунгистатичный эффект, препятствуя развитию мицелия в течение длительного времени. Модифицирование состава композита фторсодержащими добавками (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> или ДОКФ) способствует усилению биостойкости материала и сохранению им фунгистатического эффекта на протяжении более 60 суток испытания. Меньшей грибостойкостью обладает портландцемент: рейтинг 3 балла (мицелий и (или) спороношение едва видны невооруженным глазом, но отчетливо видны под микроскопом), фунгистатический эффект не проявляется. На гипсе уже на 14-е сутки даже невооруженным глазом виден развитый мицелий, что свидетельствует об отсутствии способности сопротивляться поражению плесневыми грибами: рейтинг 5 баллов (невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % испытываемой поверхности), фунгистатический эффект отсутствует.

Проведенные физико-химические и электронномикроскопические исследования разработанных материалов позволили выявить фазовые, минералогические и структурные особенности композитов, определяющих их высокое сопротивление различным видам коррозионного воздействия. Высокие физико-механические показатели БВКМ, в том числе и морозостойкость, характеризующие его долговечность, связаны с особенностями структуры материала, его плотностью и проницаемостью, определяемыми в первую очередь фазовым составом гидратных новообразований, прочностью контактной зоны и характером поровой структуры материала.

Основой химического состава материалов является кремнезем SiO<sub>2</sub> (до 90 – 95 мас.%) в форме кристаллического кварца и аморфной фазы, что обеспечивает высокий уровень инертности композита. Существенное влияние на интенсивность коррозии оказывает плотность композита, определяющая скорость диффузии коррозионных сред в его объем. В случае биокоррозии в материалах с повышенной плотностью продукты метаболизма плесневых грибов концентрируются в поверхностном слое, в то время как в материалах с высокой пористостью распределяются по всему объему, вызывая интенсивную объемную биокоррозию. Недостаточное биосопротивление традиционных вяжущих материалов в большой

степени обусловлено капиллярно-пористым строением цементного камня, образующимся в результате применения вибролитьевого метода формования. Прессование заготовок, использованное в настоящей разработке, позволяет снизить пористость и повысить не только прочностные характеристики композита, но и биологическую стойкость и долговечность материала. Анализ микроструктуры безобжигового высококремнеземистого материала методом рентгеновской компьютерной микротомографии (рентгеновский томограф SkyScan 1173) подтвердил его высокую плотность: материал обладает однородной структурой, воздушные поры и включения размером более 100 мкм не обнаружены.

Дополнительным резервом повышения плотности композитов явилось их модифицирование фторсиликатными добавками – кремнефтористым натрием  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  или фторсодержащим диоксидом кремния ДОКФ. Прецизионные исследования структуры модифицированных композитов, проведенные с использованием ртутной порометрии («Pascal 440») и растровой электронной микроскопии («Scanning Electron Microscope XL30 Philips»), демонстрируют снижение общей пористости материала на 3 – 4 %, причем средний размер пор снижается более, чем в 3 раза. Такой результат обусловлен взаимодействием фторсодержащих компонентов сырьевой смеси с жидкостекольным связующим с образованием новой кристаллической фазы игольчатого строения, которая заполняет поровое пространство композита и армирует его структуру. Очевидно, что немаловажную роль в повышении биостойкости модифицированных композитов играет и фунгицидный характер самих фторсодержащих добавок.

Шероховатость и гидрофобные свойства поверхности также оказывают влияние на биостойкость материала. На ровных и гладких поверхностях микроорганизмам сложнее закрепиться и образовать мицелий, а нанесение гидрофобных покрытий препятствует адсорбции атмосферной влаги, образующей благоприятную среду для развития плесневых грибов и бактерий. Введение в жидкостекольные композиции технологической добавки – этилсиликата – повышает однородность сырьевой смеси, улучшает ее формовочные свойства и устраняет прилипание к стенкам формы, что приводит к снижению шероховатости поверхности заготовок. Кроме того, введение этилсиликата способствует гидрофобизации зерен заполнителя композита – кварцевого песка.

Одним из факторов, определяющим стойкость (или нестойкость) материала к развитию плесневых грибов, является кислотно-щелочной показатель тонкой адсорбированной пленки влаги на его поверхности, в которой, собственно, и развиваются споры грибов. Наиболее благоприятной для развития плесневых грибов является слабокислая среда с  $\text{pH} = 4,5 - 5,5$ . Присутствие в составе

разработанных композитов связующего – натриевого жидкого стекла – повышает водородный показатель  $\text{pH}$  поверхностной водной пленки и тормозит развитие мицелия грибов, так как среда становится для этого менее благоприятной.

Таким образом, при разработке безобжиговых бесцементных высококремнеземистых материалов на жидкостекольном связующем был применен комплексный подход, включающий реализацию следующих принципов: 1) химический состав композиций отличается инертностью или низкой активностью по отношению к различным биофакторам; жидкостекольное связующее способно создавать слабощелочную среду на поверхности в условиях повышенной влажности, что препятствует развитию мицелия; 2) технология формования материала (прессование) обеспечивает создание максимально плотной беспористой структуры; 3) фазовые превращения в процессе синтеза материала направлены на создание более плотной и прочной структуры путем заполнения пор в материале фазами, устойчивыми к агрессивным воздействиям биофакторов, что препятствует адсорбции микроорганизмов и образованию колоний; 4) синтезированные материалы обладают повышенной устойчивостью к атмосферной и химической коррозии, что значительно снижает скорость процессов биодеградации материалов; 5) фунгицидные свойства материала обеспечиваются дополнительным введением специальных фторсодержащих добавок, которые полностью предотвращают или ингибируют развитие мицелия. Направленное использование на этапе синтеза БВКМ комплекса физико-химических и технологических подходов позволило разработать высокопрочный и долговечный бесцементный материал с повышенным сопротивлением биокоррозии.

*Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и силикатов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.*

#### **Список литературы**

1. Gu J. D., Ford T. E., Mitchell R. Microbiological corrosion of concrete // Uhlig's Corrosion Handbook. – 2011.
2. Клименко Н.Н., Колокольчиков И.Ю., Михайленко Н.Ю., Орлова Л.А., Сигаев В.Н. Новые строительные материалы с повышенной прочностью на основе отходов металлургии. // Стекло и керамика. – 2018. – № 5. – с. 44-48.
3. Cwalina B. Biodeterioration of concrete // Architecture civil engineering environment. – 2008. – Т. 4. – С. 133-140.

УДК 620.193

Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Вигдорович В.И., Князева Л.Г.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ СТАЛИ И МЕДИ СЕРИИ «ИФХАН» ПРИ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>****Дорохов Андрей Валерьевич**, младший научный сотрудник лаборатории защиты сельскохозяйственной техники от коррозии**Вигдорович Владимир Ильич**, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории защиты сельскохозяйственной техники от коррозии, e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)**Князева Лариса Геннадьевна**, д.х.н., доцент, главный научный сотрудник лаборатории защиты сельскохозяйственной техники от коррозии, e-mail: [Knyazeva27@mail.ru](mailto:Knyazeva27@mail.ru)

Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия,

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

**Дорохова Анастасия Николаевна**, аспирант 2-го года обучения, кафедры химии и экологической безопасности, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

*Исследована эффективность летучих ингибиторов ИФХАН-А (А-112, 114, 118) при коррозии углеродистой стали в атмосфере животноводческих помещений, содержащих повышенные концентрации CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub> отдельно или совместно при 100-ной относительной влажности воздуха. В результате работы определена защитная эффективность всех указанных ингибиторов при коррозии стали, которая составила в атмосфере с 0,2 об.% CO<sub>2</sub> ~ 100 %, 10 мг/л H<sub>2</sub>S – 94-96 %; 30 мг/м<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> – 21-74 %. Ингибитор ИФХАН-114 эффективен и при коррозии макрогальванических пар сталь Ст3/медь М2, сталь Ст3/латунь Л62 и медь М2/латунь Л62.*

**Ключевые слова:** сталь, атмосферная коррозия, летучий ингибитор, CO<sub>2</sub>, сероводород, аммиак

**EFFICIENCY OF VIBRATIONAL INHIBITORS OF STEEL AND COPPER IN THE IFHAN SERIES WITH CORROSION IN THE ATMOSPHERE WITH HIGH CONTAINING OF CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S AND NH<sub>3</sub>**

Dorokhov AV, Dorokhova AN, Vigdorovich VI, Knyazeva LG

All-Russian Research Institute of Machinery and Oil Product Use in Agriculture, Tambov, Russia

\* Tambov State University named after GR. Derzhavin, Tambov, Russia

*The effectiveness of the volatile inhibitors IFHAN-A (A-112, 114, 118) in the corrosion of carbon steel in the atmosphere of livestock premises containing increased concentrations of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> separately or together at 100 relative humidity was investigated. The protective efficacy of all these inhibitors was determined in the corrosion of steel as a result of work, which was in the atmosphere from 0.2 vol. % CO<sub>2</sub> ~ 100%, 10 mg / l H<sub>2</sub>S - 94-96%, 30 mg / m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> - 21-74%. The inhibitor IFHAN-114 is also effective in the corrosion of macro galvanic pairs steel St3 / copper M2, steel St3 / brass L62 and copper M2 / brass L62.*

Сельскохозяйственное производство широко использует стальное оборудование и детали систем защиты и управления. Наиболее неблагоприятные условия для работы указанных систем наблюдаются в животноводческих помещениях, где, как правило, повышенная влажность и высокие концентрации компонентов воздуха: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> – эффективных стимуляторов коррозии (СК) [1]. Для защиты металлов от атмосферной коррозии в условиях частичной изоляции защищаемого пространства эффективны технологичные летучие ингибиторы коррозии (ЛИК). При их использовании не требуется искусственное нанесение на поверхность и специальные меры по удалению из рабочего объема. Испаряясь, ЛИК в виде паров достигают поверхности металла и, адсорбируясь, надежно его защищают. Между тем, в сельскохозяйственном производстве эти ингибиторы практически не используются. Поэтому исследование их защитных свойств применительно к условиям эксплуатации аграрной техники весьма актуально.

**Экспериментальная часть.**

**Методика эксперимента.** Изучены разработанные в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН летучие

ингибиторы коррозии серии «ИФХАН» с давлением насыщенного пара при 20<sup>0</sup>С близким или меньшим 0,133 Па и продукт (ИФХАН-8) с этой величиной порядка 15 Па и третьим классом опасности. Коррозионные испытания проведены при комнатной температуре в герметичных эксикаторах, объемом 7 л, в которых на капроновых нитях подвешивали образцы углеродистой стали Ст3 и меди М2, размером 30х25х3 мм 6 образцов на точку). Продукты коррозии снимали 10% -м раствором HCl, содержащим 1 г/л KI и 3 г/л гексаметиленetetрамина.

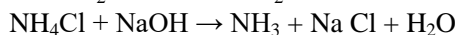
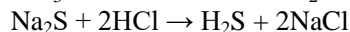
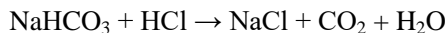
Во всех экспериментах использована 100 %- ная относительная влажность воздуха. Для ее создания в эксикатор помещали емкость с дистиллированной водой (0,3 л).

Для моделирования процесса противокоррозионной защиты в присутствии одного стимулятора коррозии (СК) в эксикатор помещали и емкость с ингибитором [2].

Для моделирования коррозии металлов в присутствии одновременно двух и трех ее стимуляторов вспомогательные емкости с растворами для генерации CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S были вынесены за пределы эксикатора с образцами, а синтезированные стимуляторы в дозированных

количества подавались по герметично подведенным шлангам. Для получения необходимой равновесной концентрации СК в газовой фазе была разработана специальная методика, позволяющая по задаваемому парциальному давлению в газовой фазе рассчитать равновесные концентрации СК в жидкости, предполагая выполнение закона Генри.

Для получения СК использованы следующие реакции:



Использованы равновесные концентрации  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, равные, соответственно, 30, 20  $\text{мг/м}^3$  и 0,2 об. %. Продолжительность коррозионных испытаний образцов, шлифованных до 6 класса чистоты 240, 480 и 528 часов. Защитное действие (Z, %) ЛИК оценивали по известной зависимости:

$$Z = 100[(K_0 - K_n)/K_0],$$

где  $K_0$  и  $K_n$ , соответственно, скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ЛИК.

Электрохимические исследования проводили по методике [2.3].

Дополнительно изучали коррозионное поведение моделей гальванопар сталь Ст3/медь М2, сталь Ст3/латунь Л62 и медь М2/латунь Л62 с использованием ингибитора ИФХАН-114 (порошок). Образцы представляли собой кольца из одного металла, диаметром 2,5 см, в которые посредством тугой посадки вставлялась шайба из другого металла.

#### Результаты и их обсуждение.

Присутствующие в атмосфере животноводческих помещений  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  по-разному влияют на коррозию стали. Наиболее агрессивно присутствие в воздухе 0,3 об. %  $\text{CO}_2$ . Через 240 ч скорость коррозии достигает  $K_0 = 0,64$   $\text{г/(м}^2\text{ч)}$ , в дальнейшем снижается до 0,116  $\text{г/(м}^2\text{ч)}$  при 528 ч. (таблица 1), а поверхность стали на 90 % покрывается продуктами коррозии. Наименьшее влияние на скорость коррозии стали оказывает присутствие в воздухе аммиака в концентрациях, близких к предельно допустимым значениям.

В таблице 1 показана защитная эффективность изученных ЛИК в условиях атмосферной коррозии стали при 100 %-ной относительной влажности в присутствии одного из исследуемых СК, полученная из электрохимических измерений.

Таблица 1. Влияние продолжительности коррозионного воздействия и природы ЛИК на защиту стали

Продолжительность, ч	Скорость коррозии в отсутствие ЛИК и в присутствии СК, $\text{г/(м}^2\text{ч)}$			Z в присутствии ингибитора и СК, %								
	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	ИФХАН-8			ИФХАН-112			ИФХАН-118		
				$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$
240	0,64	0,0027	0,025	~ 100	58	94	~ 100	43	97	~ 100	43	95
528 (480*)	0,116	0,0011	0,018	~ 100	74	96	~ 100	61	96	~ 100	21	93

\*для среды  $\text{H}_2\text{S}$ .

Наблюдается интересная картина: ИФХАН-8, ИФХАН-112, ИФХАН-118 практически полностью подавляют коррозию стали Ст3 при 100%-ной влажности воздуха в присутствии более агрессивных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  и гораздо хуже работают в присутствии менее агрессивного  $\text{NH}_3$ . При воздействии на сталь Ст3 аммиака ( $\text{NH}_3$  - 0,03  $\text{мг/л}$ ) более эффективен ингибитор ИФХАН-8, у которого через 240 ч. защитный эффект - 58%, через 528 ч. - 74 %.

Скорость коррозии меди к 240 ч в неингибированной атмосфере составила 0,0048  $\text{г/(м}^2\text{ч)}$  при интенсивном потемнении поверхности. Присутствие ИФХАН-112 не изменило характера поражения поверхности и скорости коррозии металла, а наличие ИФХАН-118 и ИФХАН-8 стимулированию коррозию с образованием локальных продуктов фиолетового цвета при общем потемнении поверхности. С увеличением продолжительности коррозионного воздействия вдвое (480 ч) качественно картина оставалась прежней.

Скорость коррозии латуни Л62 в отсутствие ЛИК за 240 ч воздействия составила  $8,1 \cdot 10^{-3}$   $\text{г/(м}^2\text{ч)}$ . Поверхность образцов осталась блестящей после извлечения их из эксикаторов без каких-либо следов локальных поражений. ИФХАН-112 незначительно повышает скорость коррозии (до  $8,3 \cdot 10^{-3}$   $\text{г/(м}^2\text{ч)}$ ), не вызывая локальных поражений в поверхностном слое. ИФХАН-8 вызывает существенное стимулирование процесса с повышением общей скорости коррозии в 2,5 раза (0,02  $\text{г/(м}^2\text{ч)}$ ) с интенсивным межкристаллитным растрескиванием. Только в присутствии ИФХАН-118 наблюдается снижение общей скорости коррозии почти в 2 раза, но одновременно происходит потемнение поверхности латуни.

Большой интерес связан с оценкой эффективности ЛИК в присутствии в воздухе одновременно двух (в произвольном наборе) или трех СК при 100 %-ной относительной влажности воздуха Их сочетание оказывает влияние на скорость коррозии металла. (таблица 2).

Таблица 2. Скорость общей коррозии ( $K_0^*$ ) в атмосфере, содержащей 0,60 об. %  $\text{CO}_2$ , 60  $\text{мг/м}^3$   $\text{NH}_3$ , 30  $\text{мг/м}^3$   $\text{H}_2\text{S}$

Металл	Скорость коррозии, $K_0$ , $\text{г/(м}^2\text{ч)}$ в атмосфере						
	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2 + \text{NH}_3$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$	$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$
сталь Ст3	0,12	0,0027	0,025	0,0089	0,073	0,030	0,035
латунь Л62	0,008	0,027	0,045	0,01	0,016	0,080	0,027
медь М1	0,0048	0,05	0,0069	0,014-0,020	0,012	0,010	0,1

\*Гравиметрические измерения

Присутствие нескольких СК одновременно из-за возможных взаимодействий друг с другом, может привести к антогонистическому действию, когда скорость коррозии на металле, вызываемая одним из компонентов, снижается. На стали, например, получены следующие зависимости:

$$K_0(\text{NH}_3) < K_0(\text{CO}_2 + \text{NH}_3) < K_0(\text{CO}_2)$$

$$K_0(\text{H}_2\text{S}) < K_0(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) < K_0(\text{CO}_2)$$

$$K_0(\text{NH}_3) < K_0(\text{H}_2\text{S}) < K_0(\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}) < K_0(\text{CO}_2)$$

Таблица 3. Защитное действие (Z) ЛИК при коррозии меди

ЛИК	Z, %, при наличии нескольких СК в концентрации : знаменатель – предельно допустимая для животноводческих помещений, числитель – превышающая ее в три раза:			
	CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S+ NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S
ИФХАН-112	85/-	C*/-	10/-	90/-
ИФХАН-114	79/95	75/~ 100	30/99	95/99
ИФХАН-118	85/95	C*/-	30/95	88/-

Примечания: C\* - стимулирование коррозии. Гравиметрические испытания

Влияние природы и концентрации стимуляторов коррозии заметно сказывается на эффективности изученных ЛИК. При коррозии углеродистой стали наиболее эффективен ИФХАН-114, защитный эффект которого в зависимости от природы бинарной системы СК находится в пределах 83 (H<sub>2</sub>S + NH<sub>3</sub> с концентрацией в три раза превышающей ПДК) ~100 % (с содержанием СК, равным ПДК).

Величина Z ИФХАН-114 при коррозии латуни и меди в присутствии CO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> не ниже 74 % и существенно снижается при их коррозии в присутствии ИФХАН-112 и ИФХАН-118. Замена NH<sub>3</sub> на H<sub>2</sub>S значительно уменьшает защитное действие ИФХАН-112 и ИФХАН-118. Подобная картина наблюдается и в присутствии одновременно H<sub>2</sub>S + NH<sub>3</sub>

Полученные зависимости отличаются от полученных на меди и латуни, так как в этом случае еще оказывает влияние природа металла.

Результаты, представленные в таблице 3, показывают, что ингибитор ЛИК-114 наиболее эффективно предотвращает коррозию как в присутствии в воздухе бинарной смеси, так и при наличии одновременно трех СК.

на меди. На латуни эффективность этих ингибиторов осталась не ниже 75 %. Только ИФХАН-114 во всех случаях характеризуется высоким защитным действием, что указывает на его универсальность в изученных условиях животноводческих помещений.

Как показали коррозионные исследования контактных гальванических пар на базе стали Ст3, меди М2 и латуни Л62 (таблица 4), ИФХАН-114 практически одинаково подавляет общую коррозию в отсутствие СК, но в неингибированной среде на стали возникают многочисленные питтинги, а на латуни – язвы. В ингибированной среде на поверхности металлов полностью отсутствует локальное поражение поверхности и не формируются пленки или отложения продуктов коррозии.

Таблица 4. Защитная эффективность ИФХАН-114 в фоновой среде и в присутствии в ней СК

Модель макропары	Защитная эффективность (Z) в воздушной среде, %					
	Фон	0,2 об. % CO <sub>2</sub>	0,2 об. % CO <sub>2</sub> + 20 мг/м <sup>2</sup> NH <sub>3</sub>	0,2 об. % CO <sub>2</sub> + 10 мг/м <sup>2</sup> H <sub>2</sub> S	0,2 об. % CO <sub>2</sub> + 20 мг/м <sup>2</sup> NH <sub>3</sub> + 10 мг/м <sup>2</sup> H <sub>2</sub> S	0,2 об. % CO <sub>2</sub> + 60 мг/м <sup>2</sup> NH <sub>3</sub> + 30 мг/м <sup>2</sup> H <sub>2</sub> S
Сталь/латунь	87	89	52	47	87	44
Сталь/медь	87	62	84	42	87	C*
Медь/латунь	83	83	61	81	83	28

Примечания: C\* - стимулирование коррозии.

В средах, содержащих одновременно два различных стимулятора коррозии ИФХАН-114 позволяет снизить эффективную скорость общей коррозии гальванической пары в 2 и более раз. Наибольший защитный эффект наблюдается в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S для пары медь/латунь, когда скорость коррозии снижается в 5 раз. В присутствии всех трех стимуляторов коррозии в концентрациях, близких к предельно допустимым для животноводческих помещений, исследуемый ЛИК более эффективен, чем в присутствии любых двух. При увеличении концентрации трех стимуляторов коррозии в три раза эффективность ИФХАН – 114 снижается до полного отсутствия защитного действия (таблица 4). Эффект торможения коррозии обусловлен подавлением саморастворения составляющих макропар в присутствии ИФХАН – 114.

Таким образом, летучий ингибитор ИФХАН-114 эффективно защищает поверхность стали, меди и латуни, в том числе в составе гальванопар, от атмосферной коррозии в присутствии одного или

нескольких стимуляторов коррозии одновременно (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>).

Исследования выполнены при финансировании Российским научным фондом, проект № 18-16-00006

#### Список литературы

1. Справочник фермера / В.Н. Кузьмин, В.Ф. Федоренко, С.Н. Сазонов.-М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2013. – 616 с.
2. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А. Использование летучих ингибиторов типа "ИФХАН" для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помещений//Российская сельскохозяйственная наука. 2017. № 1. С. 55-58.
3. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А., Гончарова О.А. Подавление атмосферной коррозии латуни летучими ингибиторами// Российская сельскохозяйственная наука. 2017. № 3. С. 52-56.

УДК:669.296:(539.24)

Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. Наговицына О.А.

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СПОСОБА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ И ВОДОРОДНУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ Э-110

**Некрасова Наталия Евгеньевна**, доцент к.т.н., кафедра физической химии, e-mail: madjerre@mail.ru;

**Кругликов Сергей Сергеевич**, профессор, д.х.н., кафедра ТНВиЭП;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»; Россия, 125047, Москва, Миусская пл. д. 9.

**Наговицына Ольга Андреевна**, ассистент кафедры «Общая химия»;

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия, 115409, Каширское шоссе, д.31

*Проведены коррозионные автоклавные испытания сплава циркония Э-110 с целью исследования влияния на коррозионную и водородную стойкость циркониевых изделий состояния и способа обработки их поверхности: модификации поверхности, нанесения защитных покрытий.*

**Ключевые слова:** коррозия, сплавы циркония, наводороживание, обработка поверхности, защитные покрытия.

## ONE THE EFFECT OF SURFACE STATE AND THE METHOD OF SURFACE TREATMENT ON CORROSION RESISTANCE AND HYDROGENATION OF ZIRCONIUM “E-110” ALLOY

**Nekrasova N.E., Kruglikov S.S., Nagovitsyna O.A.**

**Nekrasova Natalya E.**, Assoc. Prof., Mendeleev Univ. Chem. Technol., 125047, Miusskaya Sq., 9, Moscow, Russia

**Kruglikov Sergey S.**, Prof., Dept. Inorg. & Electrochem. Eng., Mendeleev Univ., Chem. Technol., 125047, Miusskaya Sq., 9, Moscow, Russia

**Nagovitsyna Olga A.**, Ass. Prof., Dept. General Chem., National Nuclear Res. Univ. “MIFI”, 115409, 115409, Moscow, Russia

*Corrosion tests were made for E-110 zirconium alloy in order to evaluate its resistance against corrosion and the action of hydrogen for the alloy specimens subjected to different kinds of pretreatment*

**Keywords:** corrosion, zirconium alloy, hydrogenation, surface treatment, protective coatings.

### Введение

Повышение коррозионной стойкости и снижение уровня наводороживания конструкционных материалов, работающих в активных зонах ядерных реакторов на тепловых нейтронах типа ВВЭР и РБМК, является постоянной актуальной задачей. С одной стороны, это продиктовано постоянно возрастающими требованиями по увеличению ресурса и безопасности современных АЭС, с другой стороны, необходимостью решения проблем экологического характера.

Для решения поставленной задачи было создано достаточно много новых циркониевых сплавов. Циркониевые сплавы – это конструкционный материал для следующих составляющих тепловыделяющих сборок (ТВС): оболочек ТВЭЛов, дистанционирующих решеток, направляющих каналов и центральных труб. Однако существует другой перспективный и экономически целесообразный путь повышения эксплуатационных характеристик циркониевых изделий. Это, во-первых, создание модификации поверхности, что было разработано и протестировано для сплава циркония Э-635 [1, 2], а во-вторых, создание по поверхности сплава покрытий.

В данной работе представлены результаты автоклавных коррозионных испытаний сплава циркония Э-110, поверхность которого была модифицирована различными методами.

### Экспериментальная часть

Коррозионные испытания проводились в автоклавах в паре при температуре 400°C и давлении 20,0 МПа. Испытания проводились в деаэрированной

воде, имеющей электросопротивление  $\geq 1,0$  Мом/см перед началом испытания. Дегазация проводилась при 110°C в течение 5 минут с предварительной продувкой аргоном.

Регулирование, защита и контроль по давлению осуществлялся показывающими стрелочными манометрами (ЭКМ-4) с классом точности 1,5%. Нагрев автоклавов осуществлялся печью сопротивления с контролем температуры аттестованной термопарой типа хромель-алюмель. Поддержание температуры в точке рабочей зоны автоклава с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  обеспечивалось системой регулирования в паре. Колебания температуры в процессе испытания не превышали  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Поверхность образцов, загружаемых в автоклав, не превышала 0,1 м<sup>2</sup>/л объема автоклава. Массу образцов на каждом этапе коррозионных испытаний определяли с точностью  $\pm 0,05$  мг.

### Модификация поверхности проводилась:

1. динамическим воздействием микротел с помощью:

– магнитно-абразивной обработки. Процесс подробно описан в [3].

– струйно-абразивной обработки стеклянными шариками;

– струйно-термокинетической обработки сухим льдом Cold Jet.

2. обработкой электронами.

Покрyтия и способы их нанесения представлены в табл. 1:

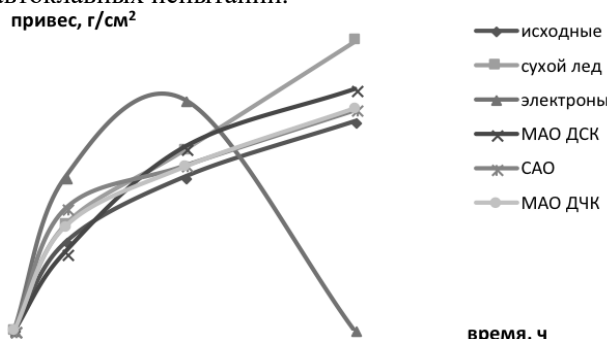


**Таблица 1**

Способ нанесения покрытия	Покрытие
электродуговой	Cr
	CrAl
	CrAl-Al
магнетронный	Cr
	Ti без миксинга
Термообработка (ТО) и в активной засыпке	Отожженные после ТО в активной засыпке
	Нагартованные после ТО в активной засыпке
	Нагартованные после САО и ТО в активной засыпке

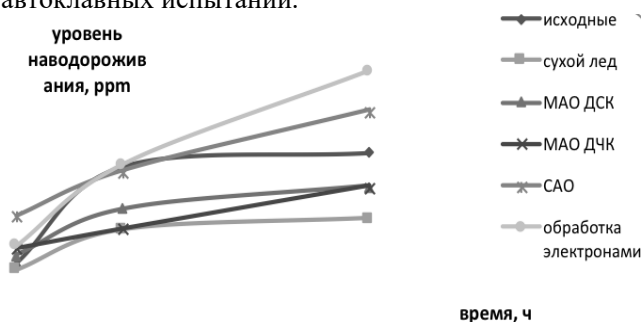
**Результаты**

По результатам коррозионных испытаний были рассчитаны средние значения привесов для каждого способа модификации и построен график зависимости привеса от времени (рис.1) автоклавных испытаний.

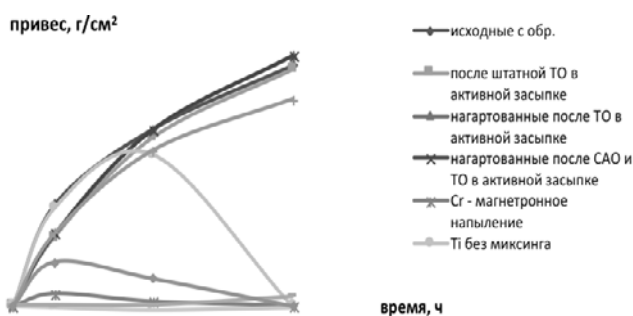


**Рис.1. Зависимость изменения привеса (г/см<sup>2</sup>) во времени (часы)**

На рис.2. представлены результаты определения уровня наводороживания образцов с модифицированной поверхностью после автоклавных испытаний.



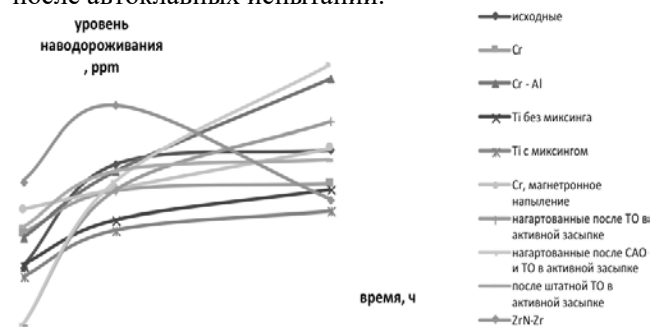
**Рис. 2. Уровень наводороживания(в ppm) от времени (часы)**



**Рис.3. Зависимость изменения привеса (г/см<sup>2</sup>) во времени (часы)**

По результатам коррозионных испытаний были рассчитаны средние значения привесов для каждого варианта покрытия построен график зависимости привеса от времени (рис.3) автоклавных испытаний.

На рис.4. представлены результаты определения уровня наводороживания образцов с покрытиями после автоклавных испытаний.



**Рис. 4. Уровень наводороживания образцов (в ppm) от времени (часы)**

**Выводы**

Результаты коррозионных испытаний сплава Э-110 показали, что модификация поверхности протестированными методами не дает существенного увеличения коррозионной стойкости образцов, по крайней мере, для данной длительности испытаний. Хотя способы обработки САО и МАО ДЧК с большой вероятностью будут давать лучший результат по сравнению с исходными образцами без обработки после более длительных испытаний, поскольку в этом случае закон окисления изменяется соответствующим образом. Способы обработки сухим льдом, МАО ДСК и МАО ДЧК также показывают наиболее низкий уровень наводороживания, который ниже уровня наводороживания исходных образцов.

Результаты испытаний покрытий для сплава Э-110 привели к результатам, которые однозначно трактовать сложно. Уменьшение привеса после испытаний может говорить лишь о том, что либо компоненты покрытий образуют растворимые соединения с компонентами сплава Э-110 в условиях испытаний и переходят в раствор, либо дают рыхлую оксидную пленку, которая осыпается в процессе испытаний. Вследствие этих причин сложно однозначно судить и об уровне наводороживания этих образцов.

**Литература**

1. The on relation between corrosion resistance and electrophysical properties of oxide films on zirconium alloy / Nekrasova N. E., Kruglikov S. S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2011. — Vol. 47, no. 6. — P. 793–796.
2. К. Н. Никитин, В. Н. Шишов. Поведение барьерного слоя коррозионных пленок на сплавах циркония. //Физикохимия поверхности и защита материалов: 2010, Т.46 №2, С.214-219.
3. Никитин К.Н., Блюхер Г.М., Климов А.А., Шлепов И.А. Магнитно-абразивная обработка как способ модификации поверхности металлов. //Гальванотехника и обработка поверхности: 2006, XIV, № 4, С.36-41.

УДК 620.197.3

Кузнецов Д.С., Гончарова О.А., Андреева Н.П., Андреев Н.Н.

## ЗАЩИТА СПЛАВА АМГ6 КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ

Кузнецов Дмитрий Сергеевич к.х.н., научный сотрудник

Гончарова Ольга Александровна к.х.н., старший научный сотрудник

Андреева Нина Павловна к.х.н., ведущий научный сотрудник

Андреев Николай Николаевич д.х.н. заведующий лаборатории «Окисления и пассивации металлов и сплавов»

119071, Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН email:

dimsonn82@yandex.ru; тел. +7 (925)027-57-63

*Алюминий и его сплавы являются основными конструкционными материалами и в автомобильной, и в химической промышленности, и в авиастроении, и в машиностроении в целом. Обычно коррозионностойкие в чистой и сухой атмосфере, под действием влаги и агрессивных примесей алюминий и его сплавы подвержены коррозии. В связи с тем, что разрушение алюминиевых конструкций может повлечь за собой ущерб не только для экологии окружающей среды, но также для здоровья и жизни человека, их противокоррозионная защита является вопросом первоочередной важности. Данная работа показывает возможность применения малолетучих органических соединений, способных формировать при повышенных температурах на поверхности конструкционных материалов пленки для защиты алюминиевого сплава АМг6 в жестких условиях периодической конденсации влаги.*

**Ключевые слова:** камерные ингибиторы коррозии, малолетучие органические соединения, термообработка, защита от коррозии, защитные пленки

## PROTECTION OF AMG6 ALLOY BY CHAMBER INHIBITORS

Kuznetsov D.S., Goncharova O.A., Andreeva N.P., Andreev N.N.

119071, Moscow, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry ul. A.N. Frumkin, Russian Academy of Sciences

*Aluminum and its alloys are the main structural materials in the automotive and chemical industries, in the aircraft industry, and in machine building in general. Usually corrosion-resistant in a clean and dry atmosphere, under the influence of moisture and aggressive impurities, aluminum and its alloys are prone to corrosion. In connection with the fact that the destruction of aluminum structures can cause damage not only to the environment, but also to human health and life, their anti-corrosion protection is a matter of prime importance. This work shows the possibility of using low-volatile organic compounds capable of forming films at elevated temperatures on the surface of structural materials to protect the aluminum alloy AMG6 under severe conditions of periodic condensation of moisture.*

**Key words:** chamber corrosion inhibitors, low volatile organic compounds, heat treatment, corrosion protection, protective films

В современном мире алюминиевые сплавы из-за их легкости и дешевизны занимают первое место по применению в промышленности и быту. Сплав алюминия с магнием АМг6 - магналий, один из самых лёгких сплавов алюминия. В ряду прочих широко известных магналиев этот сплав занимает первое место по прочности и твёрдости, но последнее место по коррозионной стойкости. Алюминий в обычных атмосферных условиях быстро окисляется, покрываясь защитной оксидной пленкой, которая препятствует дальнейшему проникновению кислорода, в результате чего металл приобретает противокоррозионную стойкость. Значительно меньшую стойкость имеют алюминиевые сплавы, в связи с чем, их следует защищать от коррозионных процессов. Традиционными методами защиты алюминиевых сплавов от коррозии являются анодирование, фосфатирование, применение ингибиторов и пигментов на основе токсичных соединений Cr(VI) [1-6]. Несмотря на увеличивающийся в последние годы объем работ, посвященных разработке новых ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов, равноценной замены канцерогенных и токсичных соединений Cr(VI) в настоящий момент не найдено.

Камерный способ, предложенный в [7-8], является эффективным и современным способом защиты металлов от коррозии. Обработка металлоизделий в парах малолетучих соединений при повышенных температурах приводит к образованию на поверхности металла наноразмерных защитных слоев ингибитора. Важными преимуществами камерного метода парофазной защиты металлов являются отсутствие требований к герметичности упаковки при временной защите изделий, и расширение ассортимента нетоксичных и доступных реагентов для осуществления парофазной пассивации металлов, а также металлоконструкций любой сложности.

В данной работе комплексом методов (ускоренные коррозионные испытания, спектроскопия электрохимического импеданса, потенциодинамические измерения, эллипсометрия, измерение краевого угла смачивания поверхности) изучена возможность камерной защиты алюминиевого сплава АМг6 органическими соединениями различных классов в диапазоне температур 80 - 140<sup>0</sup>С.

Показано, что камерная обработка алюминиевого сплава АМг6 в парах карбоновых кислот приводит к формированию на поверхности сплава тонких наноразмерных защитных пленок, способных

эффективно защищать от коррозии в условиях периодической конденсации влаги. На фоновых образцах (образцы термически обработаны в отсутствие ингибитора), первые коррозионные поражения появляются после пяти дней при температурах обработки от 80 до 120<sup>0</sup>С и через 10 дней для 140<sup>0</sup>С в условиях периодической конденсации влаги. Коррозионные поражения являются обширными и занимают значительную площадь поверхности образца, в среднем от 50 до 75%. При обработке металла неодакановой кислотой «камерным способом», в диапазоне температур 80 - 140<sup>0</sup>С наблюдается увеличение времени до первых коррозионных поражений в условиях периодической конденсации влаги. Так при температуре 80<sup>0</sup>С коррозионные поражения возникают после 10 дней, при 100<sup>0</sup>С и 120<sup>0</sup>С после 18 дней экспозиции в жестких условиях. Обработка алюминиевого образца в парах неодакановой кислоты при 140<sup>0</sup>С увеличивает время защиты до 33 дней. При обработке сплава АМг6 олеиновой кислотой также наблюдается увеличение времени до первых коррозионных поражений в условиях периодической конденсации влаги. Так в диапазоне температур от 80 до 110<sup>0</sup>С время до наступления первых коррозионных поражений на образцах сплава АМг6, обработанных в парах олеиновой кислоты увеличивается в 2 раза по сравнению с фоновыми значениями. После обработки в парах олеиновой кислоты при температуре 120<sup>0</sup>С первые коррозионные поражения наблюдаются через 18 дней. Стоит отметить тот факт, что коррозионные поражения в случае обработки металла органическими соединениями с использованием «камерного способа» носят точечный характер и занимают малую площадь (около 2%) от общей площади всего образца.

Толщины адсорбированных пленок, в зависимости от температуры обработки и органического соединения варьируется от 2,3 до 24,5 нм. Так для олеиновой кислоты наблюдается максимальное значение толщины наноразмерной защитной пленки при температуре 140<sup>0</sup>С, которое составляет 14,6 нм. Для неодакановой кислоты максимальные толщины пленок также наблюдаются при температуре 140<sup>0</sup>С и составляют 24,5 нм, что совпадает с результатами ускоренных коррозионных испытаний.

Метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в настоящее время широко применяется для изучения коррозионных систем [9-10]. Из литературных данных [11] известно, что полукруг на графике Найквиста отображает перенос заряда на границе раздела электрод / электролит, т.е. двойной электрический слой (ДЭС), а его диаметр указывает, насколько стойким является граница раздела фаз для переноса заряда. После обработки в горячих парах КИИ (камерный ингибитор коррозии) в диапазоне температур от 80 до 140<sup>0</sup>С, диаметр полукруга значительно возрастает, что указывает на высокую устойчивость обработанных образцов сплава АМг6 к коррозии. После камерной обработки сплава АМг6 в парах олеиновой и неодакановой кислот значения  $R_1$  и  $R_2$  значительно возрастают, а  $C_1$  и  $C_2$  уменьшаются ( $C_1$  - емкость двойного слоя,  $R_1$  -

сопротивление переносу заряда и  $R_2$  и  $C_2$  - связаны с адсорбированным слоем ингибитора.) Увеличение  $R_1$  можно интерпретировать как уменьшение скорости коррозии. Уменьшение емкости двойного слоя  $C_1$  указывает на то, что в процессе обработки молекулы ингибитора адсорбируются на поверхности металла из паров и препятствуют доступу заряженных частиц к поверхности сплава. Увеличение значения  $R_2$  указывает на замедление процесса переноса заряда за счет формирования защитного слоя ингибитора. Уменьшение величины  $C_2$  также свидетельствует об уменьшении скорости коррозии. Так значения  $R_1$  для фонового образца составляют 23 КОМ/см<sup>2</sup> тогда как для металла обработанного в парах неодакановой кислоты при температуре 100<sup>0</sup>С, составляют 70 КОМ/см<sup>2</sup>. Общее сопротивление межфазного взаимодействия сплава АМг6 / электролита включает как сопротивление переносу заряда  $R_1$ , так и сопротивление адсорбированного ингибитора  $R_2$ .

#### Список литературы

1. Белецкий В.М., Кривов Г.Н. . Под ред. Фридриандера И.Н. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник / -Киев: «КОМИНТЕХ», 2005.- 365 с.
2. Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Госхимиздат, 1958. 184с.
3. Umoren S.A., Obot I.B., Ebenso E. E. Corrosion Inhibition of Aluminium Using Exudate Gum from *Pachylobus edulis* in the Presence of Halide Ions in HCl. // Electronic Journal of Chemistry. 2008. - V. 5. - № 2. - p. 355-364.
4. Tao Y.-T. Structural comparison of self-assembled monolayers n" alkanolicacids on the surfaces of silver, copper, and aluminium. // Journal of the American Chemical Society. -1993. V.1 15. - №10. - p. 4350-4358.
5. Foad El-Sherbini E, Abd-El-Wahab SM, Deyab MA (2003) Studies on corrosion inhibition of aluminum in 1.0 M HCl and 1.0 M H2SO4 solutions by ethylated fatty acids. Mater Chem Phys 82:631–637
6. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1976. - 301 с.
7. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии/ Практика противокоррозионной защиты ППЗ №4(86)2017.с.7-12.
8. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely. Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 2, 203-212. DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-7
9. R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. Mckenzie, G.L. Zender, Local dissolution phenomena associated with S phase ( Al2CuMg ) particles in aluminum alloy 2024-T3, J. Electrochemical Social 144 (1997) 2621-2628.
10. A. Boag, A.E. Hughes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M. Glenn, T.H. Muster, How complex is the microstructure of AA2024-T3 Corrosion Science 51 (2009) 1565-1568.
11. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, J. Appl. Electrochemical. 32 (2002) 65–72.

УДК 620.197.3

Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреева Н.П., Андреев Н.Н.

**КАМЕРНЫЙ СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ МЕДИ****Лучкин Андрей Юрьевич** – к.х.н., научный сотрудник *email: skay54@yandex.ru; тел. +7 (977)970-02-29***Гончарова Ольга Александровна** – к.х.н. ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН**Андреева Нина Павловна** – к.х.н. ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН**Андреев Николай Николаевич** – д.х.н. заведующий лабораторией ИФХЭ РАН

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 г. Москва, Ленинский просп. 31 корп. 4

*Временная противокоррозионная защита металлических изделий – в настоящее время является важной технологической задачей. В данной статье рассмотрена возможность временной защиты меди от атмосферной коррозии путем формирования на ее поверхности наноразмерных пленок ингибитора в камере при высоких температурах. Комплексом коррозионных, оптических и электрохимических методов исследования показана высокая защитная эффективность сформированных пленок на меди. Такие пленки могут обеспечить защиту от атмосферной коррозии изделий из меди при их временном хранении и/или транспортировке.*

**Ключевые слова:** камерные ингибиторы, термообработка, наноразмерные адсорбционные пленки, защита от коррозии.

**CHAMBER METHOD OF INHIBITING COPPER.****A.Yu. Luchkin, O.A. Goncharova, N.P. Andreeva, N.N. Andreev**

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

31 Leninskii Prospect, Moscow 119071, Russian Federation

*Temporary corrosion protection of metal products – is currently an important technological task. This article discusses the possibility of temporary protection of copper from atmospheric corrosion by forming nanoscale inhibitor films on its surface in a chamber at high temperatures. The complex of corrosion, optical and electrochemical methods of research shows the high protective efficiency of the formed films on copper. Such films can provide protection against atmospheric corrosion of copper products during their temporary storage and / or transportation.*

**Key words:** chamber inhibitors, heat treatment, nanoscale adsorption films, corrosion protection.

Медь, благодаря своим физико-механическим свойствам является универсальным электротехническим металлом и находит широкое применение в современной промышленности. Однако в атмосферных условиях на поверхности меди активно протекают коррозионные процессы.

Использование ингибиторов - популярный способ её противокоррозионной защиты [1-2]. Одним из наиболее известных и изученных ингибиторов коррозии меди является 1,2,3-И-бензотриазол (БТА) [3-4]. Его применяют в виде растворов, как летучий ингибитор коррозии, в антикоррозионных упаковочных бумагах, полимерных пленках. Высокие противокоррозионные свойства БТА объясняются образованием на поверхности меди защитных слоев, в виде его соединений с Cu(I) [5]. Такие тончайшие хемосорбционные слои могут обладать довольно продолжительным защитным последствием (ЗП)[6].

В наших ранних работах [6-8] рассматривалась возможность формирования защитных пленок на металлах с выраженным ЗП при кратковременном воздействии паров БТА при повышенных температурах в камере. Такой способ обработки металла для защиты от атмосферной коррозии получил название камерный.

В данной работе комплексом методов (ускоренные коррозионные испытания, потенциодинамические поляризационные измерения,

эллипсометрия, измерение краевого угла смачивания поверхности ( $\Theta$ ), спектроскопия электрохимического импеданса) изучена возможность камерной защиты меди БТА и его производными: 5-метил-1,2,3-бензотриазолом (ТТА), 5-хлорбензотриазолом (СГБТА).

Анализ эллипсометрических данных показал, что при часовой термообработке без КИИ на меди формируется оксидный слой толщиной 4,5 нм. Часовая термообработка в присутствии БТА, СГБТА и ТТА подавляет формирование оксидного слоя: толщина сформированного в таких условиях оксида составляет 1,5, 2,0 и 2,5 нм соответственно. При этом формируется адсорбционный слой ингибитора, расположенный поверх оксида, толщиной 5 нм для БТА, 1,9 нм для ТТА и 2,8 нм для СГБТА.

Поверхность меди гидрофильна и полностью смачивается водой, сформированные на поверхности пленки ингибиторов увеличивают её угол смачивания дистиллированной водой  $\Theta$ . Термообработка меди без КИИ повышает  $\Theta$  до 75°. Обработка в парах БТА, ТТА и СГБТА повышает  $\Theta$  до 104, 98 и 93° соответственно.

Потенциодинамические исследования показали, что формируемые на меди адсорбционные пленки КИИ тормозят оба электродных процесса, определяющих коррозию металла. Анализ анодных поляризационных кривых выявил, что противопиттинговый базис максимальный для образцов, обработанных ТТА – составляет 1,036 В;

меньшие значения характерны для образцов с пленками БТА - 0,944 В; и СГБТА - 0,764 В. На катодных участках поляризационных кривых, полученных на образцах меди, термообработанных без КИИ обнаруживается минимум  $i$  ( $E = -0,1$  В), по видимому связанный с восстановлением оксида меди. Для спектров, полученных для медных образцов после термообработки в присутствии КИИ, характерно торможение катодного процесса, кроме того отсутствует пик восстановления оксида. Последнее связано как с подавлением формирования самой оксидной пленки в присутствии паров КИИ, что подтверждается эллипсометрическими исследованиями, так и с формированием поверх нее слоев адсорбированного КИИ. Наибольшее торможение катодного процесса наблюдается на образцах обработанных парами БТА.

На годографе, полученном на медном электроде, прошедшем термообработку без КИИ, можно выделить две области. В диапазоне частот 50 – 105 Гц – регистрируем полукруг, характерный для систем с кинетическим контролем переноса заряда. В области низких частот 0,1 – 50 Гц годограф принимает форму, характерную для диффузионного процесса, связанного с протеканием коррозии в хлоридсодержащей среде. Топология эквивалентной схемы используемой для описания такой системы является  $R_0 [C_1 (R_1 (C_2(R_2W)))]$ . Обработка медного электрода в горячих парах КИИ приводит к изменению формы диаграммы Найквиста и исчезновению диффузионной составляющей. При этом результаты эксперимента с высокой достоверностью описываются эквивалентной схемой с топологией  $R_0 [C_1 (R_1 (R_2C_2))]$ . После термообработки в присутствии КИИ, величины низкочастотных резистивных областей импеданса смещаются к более высоким значениям. Максимальные значения величины  $R_1$  и  $R_2$  получены на электродах, обработанных в парах БТА. Несколько меньшие для ТТА и СГБТА.

Рассчитанные значения степени защиты ( $z$ ) составляют 90,94 % для БТА, 90,26% для ТТА и 88,89% для СГБТА.

При проведении ускоренных коррозионных испытаний при периодической конденсации влаги, медные образцы после термообработки без КИИ, корродировали через 4 часа после начала экспозиции. При их осмотре выявлены значительные по площади темные пятна и общее потускнение поверхности металла. Адсорбционные пленки КИИ, сформированные при 100<sup>0</sup>С тормозили коррозию меди, увеличивая время защиты. Максимальный защитный эффект проявлялся после обработки

медного электрода парами БТА: первые признаки коррозионных поражений были зафиксированы на образцах спустя 40 суток после начала эксперимента. По эффективности защиты в жестких условиях периодической конденсации влаги ТТА и СГБТА уступали БТА. Так на медных образцах, обработанных в парах ТТА и СГБТА первые коррозионные поражения были зафиксированы через 28 и 21 сутки, соответственно.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что часовая камерная обработка в парах БТА, ТТА и СГБТА при  $t = 100^{\circ}\text{C}$  позволяет сформировать на меди наноразмерные пленки, обладающие высоким ЗП. Такой способ обработки позволит обеспечить защиту медных изделий от атмосферной коррозии при их временном хранении и/или транспортировке.

### Литература

1. И.Л.Розенфельд, В.П. Персианцева. Ингибиторы атмосферной коррозии. 1985. М.: Наука. 278 с.
2. C. Fiaud. Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors. In the book: Corrosion Inhibitors.1994. London: The Institute of Materias. 1-12.
3. R. WALKER/ Triazole, Benzotriazole and Naphthotriazole as Corrosion Inhibitors for Copper, CORROSION. 1975;31(3):97-100.
4. Frederick P. Eng Hatsuo Ishida / Corrosion protection on copper by new polymeric agents — polyvinylimidazoles/ Journal of Materials Science, May 1986, Volume 21, Issue 5, pp 1561–1568
5. Faiza M. Al Kharafi, Nouria A. Al-Awadi, Ibrahim M. Ghayad\*, Ragab M. Abdullah and Maher R. Ibrahim / Novel Technique for the Application of Azole Corrosion Inhibitors on Copper Surface / Materials Transactions, Vol. 51, No. 9 (2010) pp. 1671 to 1676.
6. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии/ Практика противокоррозионной защиты ППЗ №4(86)2017. с.7-12.
7. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Защита меди обработкой парами малолетучих ингибиторов при повышенной температуре/ Коррозия: материалы, защита. - № 11. – С. 25-31.
8. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Защита стали обработкой парами октадециламина, бензотриазола и их смеси при повышенной температуре/ Коррозия: материалы, защита. № 12.- С 20-27.

УДК 620/197/3

Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И. Чиркунов А.А.

## ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МГ90 В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

**Огородникова Виктория Александровна**, аспирант 3-го года обучения в лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов

**Кузнецов Юрий Игоревич**, д.х.н., профессор Заведующий лабораторией физико-химических основ ингибирования коррозии металлов

**Чиркунов Александр Александрович**, к.х.н ведущий научный сотрудник в лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

*Перспективным способом повышения коррозионной стойкости магния и его сплавов является использование органических ингибиторов коррозии. В настоящей работе исследовано влияние карбоксилатов и их смесей на анодное поведение технического магния в боратном растворе (рН 9,2) содержащем хлорид натрия. Показано, что олеат натрия и композиция ИФХАН 25Ф обладают эффективным ингибирующим действием на магнии в слабощелочном боратном растворе.*

**Ключевые слова:** коррозия, ингибиторы коррозии магния, карбоксилаты

## INFLUENCE OF CARBOXYLATES ON ANODE BEHAVIOR OF MG90 IN SLIGHTLY-ALKALINE SOLUTIONS

Ogorodnikova V.A., Kuznetsov Yu.I., Chirkunov A.A.

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

*A promising way to increase the corrosion resistance of magnesium and its alloys is the use of organic corrosion inhibitors. In the present study, the effect of carboxylates and their mixtures on the anodic behavior of technical magnesium in a borate solution (pH 9.2) containing sodium chloride was studied. It has been shown that sodium oleate and the IFHAN 25F composition have an effective inhibitory effect on magnesium in a slightly alkaline borate solution*

**Key words:** corrosion, magnesium corrosion inhibitors, carboxylates

Сокращение выбросов CO<sub>2</sub> и снижение энергопотребления неизменно остаются важными экологическими проблемами. Использование более легких материалов с целью сокращения массы изделий в автомобильной и авиационной промышленности является средством преодоления этих проблем. Среди конструкционных материалов наиболее подходящими являются сплавы магния благодаря сочетанию лёгкости и прочности [1]. Однако, ввиду низкой коррозионной стойкости применение их в промышленности затруднено. Одним из способов защиты магния от коррозии может быть использование органических ингибиторов коррозии, в том числе в сочетании с другими методами защиты (защитными покрытиями). Подбор наиболее эффективных соединений и их композиций является актуальной задачей.

В работе [2] исследованы защитные свойства олеата натрия (ОлН), лаурата натрия (ЛН) и олеилсаркозината натрия (ОсН) на техническом магнии в нейтральных водных средах. Показано, что в нейтральном боратном растворе ОлН обладает наилучшими пассивирующими свойствами, менее эффективен ОсН, что подтверждается испытаниями в камере тепла и влаги. Ранее нами в работе [3] исследовано защитное последствие

предварительно сформированных слоев некоторых высших карбоксилатов (ОлН, ОсН и стеариновой кислоты) в слабощелочном растворе (рН 9,2), содержащем NaCl. Показано что и в слабощелочной среде ОлН является наиболее эффективным.

Авторы [4] показали, что флюофенаминат (ФФН) защищает железо от локальной депассивации лучше, чем другие замещенные фенилантранилата (мефенаминат и дифторант натрия). При изучении закономерностей формирования адсорбционных нанослоев солями замещенных ФАН и их композиций на поверхности железа и низкоуглеродистых сталей в нейтральных средах разработана композиция ИФХАН-25Ф [5].

Потенциодинамические поляризационные измерения проводили на электродах из Мг90 (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%) в боратном буферном растворе с рН 9,2 содержащем 1 ммоль/л NaCl без ингибитора и с добавкой ингибитора (C = 8 ммоль/л). В качестве ингибиторов исследованы натриевые соли карбоновых кислот: ОлН, ОсН, лаурат натрия (ЛН), ФФН, смесевые ингибиторы (ИФХАН-25Ф и ОсН + ФФН). Образец погружали в исследуемый раствор и выдерживали 15 мин до установления потенциала

свободной коррозии ( $E_{кор}$ ), затем сканировали потенциал со скоростью развертки 0,2 мВ/с.

Как видно из рисунка 1 добавки ОсН и ЛН практически не обладают ингибирующим действием и лишь незначительно смещают потенциал свободной коррозии в анодную сторону относительно фона, ( $\Delta E_{кор} = 10$  и 52 мВ соответственно). Введение в боратный раствор 8 мМ ФФН также не оказывает влияния на кинетику анодного процесса. Среди индивидуальных соединений в слабощелочном растворе наилучшим пассиватором является ОлН, введение 8 мМ

которого не только приводит к смещению  $E_{кор}$  на 158 мВ но и обеспечивает пассивацию Mg90.

Потенциал свободной коррозии магния при введении ИФХАН-25Ф более положителен чем в случае ОлН и составляет -1,38 В, при этом смесевой ингибитор обеспечивает более протяженный участок пассивной области: 2,40 В. ИФХАН-25Ф является самым эффективным из исследованных ингибиторов коррозии технического магния. Совместное применение эквимольной смеси ОсН и ФФН, хотя и делает защитное действие смеси выше, чем её компонентов, но не подавляет активное анодное растворение магния.

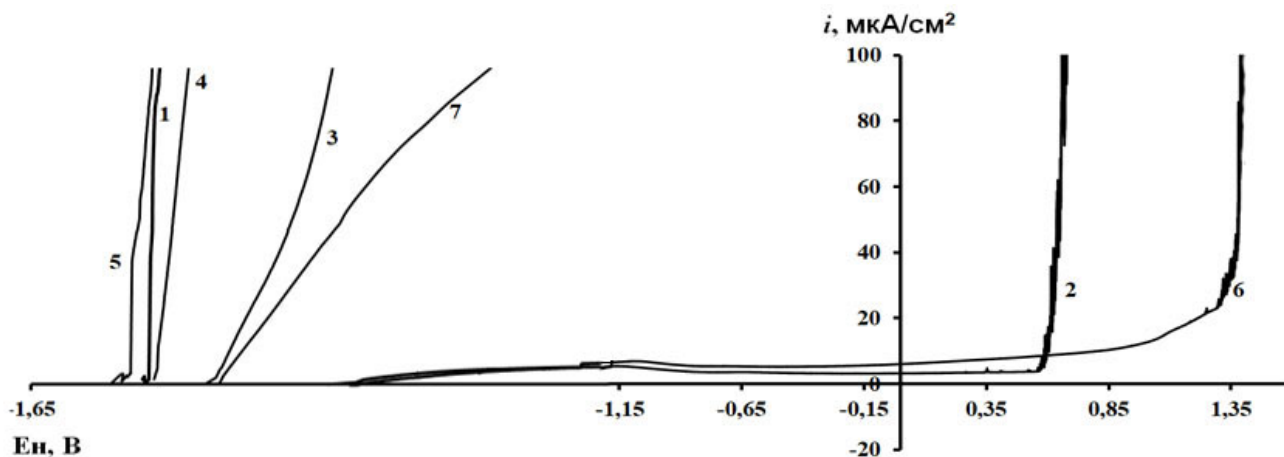


Рисунок 1

Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые технического магния в боратном буферном растворе, содержащем 1 ммоль/л NaCl и добавки 8 ммоль/л различных ингибиторов  
1 – фон; 2 – ОлН; 3 – ЛН; 4 – ОсН; 5 – ФФН; 6 – ИФХАН 25Ф; 7 – 4 мМ ОсН + 4 мМ ФФН

Таким образом, электрохимические поляризационные исследования показали, что наиболее эффективным ингибирующим действием среди индивидуальных соединений обладает олеат натрия, однако смесевая композиция ИФХАН 25Ф обладает большим противопиттинговым базисом чем ОлН, демонстрируя синергизм между двумя компонентами, один из которых не является сильным ингибитором.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00199 «Модифицирование поверхности Al, Mg и их сплавов нанослоями органических ингибиторов коррозии»)*

#### Список литературы

1.. Esmaily M. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion/. Esmaily M, Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S, Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. // Progress in Materials Science. 2017. V.89. 92-193

2.. Семилетов А.М. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАГНИЯ СОЛЯМИ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. // Коррозия: материалы, защита. 2016. №7. С. 35-41

3. Огородникова В.А. АДсорбция ОЛЕАТА НАТРИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА ОКИСЛЕННОМ МАГНИИ Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Чиркунов А.А. // Коррозия: материалы, защита. 2018. №5 С. 27-31.

4. Бобер Я.Г. АДсорбция НА ЖЕЛЕЗЕ И ПАССИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АНИОНОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВЫХ КИСЛОТ Бобер Я.Г., Кузнецов Ю.И. Андреева Н.П. // Защита металлов. 2008. т. 44, №1 с. 92-98.

5. Бобер Я.Г. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ СОЛЯМИ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВЫХ КИСЛОТ: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук – М., 2009. – 153 с.

УДК 620.197.3

Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И.

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**Семилетов Алексей Михайлович, к.х.н., научный сотрудник, e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)

Чиркунов Александр Александрович, к.х.н., ведущий научный сотрудник

Кузнецов Юрий Игоревич, д.х.н., профессор, руководитель научного направления ИФХЭ РАН

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,

119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, к.4,

*В работе показана возможность гидрофобизации и супергидрофобизации (СГФ) алюминиевых сплавов АД31 и АМг6 этанольными растворами высших карбоновых кислот и винилтриметоксисилана. Изучена стабильность получаемых СГФ покрытий. Защитная способность СГФ покрытий оценивалась коррозионными испытаниями в камере солевого тумана.*

**Ключевые слова:** коррозия, алюминий, ингибиторы коррозии, гидрофобизация, триалкоксисиланы, карбоксилаты, стеариновая кислота.

**HYDROPHOBICATION OF THE SURFACE OF ALUMINUM AND ITS ALLOYS FOR PROTECTION FROM ATMOSPHERIC CORROSION**

Semiletov AM, Chirkunov AA, Kuznetsov Yu.I.

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

*At the work the possibility of hydrophobization and superhydrophobization (SH) of aluminum alloys AD31 and AMg6 in ethanol solutions of higher carboxylic acids and vinyltrimethoxysilane was shown. The stability of the SH coatings has been studied. The protective ability of the SH coatings was evaluated by corrosion tests in a salt chamber.*

**Key words:** corrosion, aluminum, corrosion inhibitors, hydrophobization, trialkoxysilanes, carboxylates, stearic acid.

Алюминий и его сплавы широко применяются как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности. Благодаря быстрому образованию пассивной оксидной пленки, большинство сплавов Al приобретают высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях. Однако для них характерны часто более опасные виды разрушения: питтинговая и межкристаллитная коррозия. Разрушение защитной пленки, образованной на Al, обусловлено увлажнением поверхности и концентрацией агрессивных примесей, например ионов Cl<sup>-</sup>.

Для защиты от коррозии сплавов Al используют конверсионные и лакокрасочные покрытия. Ранее для повышения защитных свойств покрытий на Al сплавах в качестве ингибиторов использовали соединения Cr(VI), их высокая эффективность обусловлена не только способностью восстанавливаться с образованием труднорастворимых соединений Cr, но и залечивать дефекты покрытия. В виду токсичности соединений Cr(VI) происходит отказ от их применения и замена органическими ингибиторами коррозии (ИК) [1-4].

Коррозионную устойчивость различных металлов можно повысить гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными (СГФ) покрытиями [5-7]. Явление супергидрофобности, известное как «эффект лотоса», широко распространено в живой природе на растительных поверхностях. Этот эффект заключается в том, что при контакте с СГФ поверхностью капля воды принимает шарообразную форму, и при небольшом наклоне поверхности капля воды скатывается, захватывая при движении загрязнения.

Как правило, получение СГФ поверхностей включает две стадии: формирование поверхности с

микроструктурной шероховатостью, а затем модифицирование этой поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи. Получение СГФ покрытий важно для практического применения, поскольку позволяет создавать защитные покрытия с антикоррозионными и антиобледенительными свойствами. К основным факторам, ограничивающим широкое применение ГФ и СГФ материалов, следует отнести недостаточную износостойкость и химическую стойкость получаемых слоев. Важную роль при длительной эксплуатации ГФ и СГФ покрытий играет тщательная очистка поверхности от загрязнений, попадающих из атмосферы.

В настоящей работе предложен простой и доступный способ получения СГФ покрытий на поверхности Al сплавов АД31 и АМг6 с использованием высших алкилкарбоксилатов и винилтриметоксисилана (ВС).

Для получения покрытий с высокими ГФ свойствами, с  $\Theta_c \geq 120^\circ$  важно иметь определённую морфологию поверхности, т.е. необходимо создать поверхность с мультимодальной шероховатостью. Доступный способ придания поверхности сплава АД31 необходимой шероховатости – кратковременное (10 с) травление в растворе NaOH [8]. Исходная поверхность Al сплава АД31 гидрофильна и характеризуется низким значением краевого угла  $\Theta_c \leq 20^\circ$ .

Травление образца АД31 с последующей модификацией поверхности в течение  $\tau_{\text{обр}} = 1$  ч в этанольном растворе ЛК с  $C = 10$  ммоль/л позволяет получить  $\Theta_c = 133^\circ$ , обработка в растворе ТДК



оказывается эффективнее, а  $\Theta_c = 139^\circ$ . Наибольшее значение  $\Theta_c = 141^\circ$  наблюдается после модификации поверхности Al раствором СК, и объясняется наличием более длинного алкила в молекуле, и предполагает её высокую гидрофобность. Согласно [9] ГФ свойства исследуемого соединения можно оценить, используя логарифм коэффициента распределения в системе этанол-вода двух несмешивающихся жидкостей  $\lg P$ , для СК  $\lg P=8,2$ .

Весьма эффективным способом защиты от атмосферной коррозии может оказаться послойная обработка металлов в водных растворах ИК [10]. Такой метод может быть эффективен не только при получении защитных пленок, обладающих высокой коррозионной устойчивостью, но и для придания им СГФ свойств. Действительно, послойная обработка поверхности сплава АД31 в этанольных растворах ВС ( $C_{ВС} = 10$  ммоль/л, 10 мин), а затем в растворе СК ( $C = 10$  ммоль/л, 1 ч) позволят получить СГФ покрытие с  $\Theta_c = 160^\circ$ .

Табл. 1. Изменение краевого угла  $\Theta_c$  на сплаве АД31, обработанного в этанольных растворах ИК.

Обработка, С [ммоль/л]	$\Theta_c$ , град
10 ЛК	133
Послойно 10 ВС и 10 ЛК	142
10 ТДК	139
Послойно 10 ВС и 10 ТДК	148
10 СК	141
Послойно 10 ВС и 10 СК	160

Послойная модификация поверхности другого Al сплава АМг6 также позволяет получить СГФ покрытие, а  $\Theta_c = 153^\circ$ . Большое значение для применения СГФ слоев с целью защиты металлов и сплавов от коррозии имеет их стабильность. Результаты измерения  $\Theta_c$  получаемого покрытия во времени при их испытании в КСТ или 3% NaCl свидетельствуют о невысокой стабильности СГФ свойств покрытия (Рис. 1).

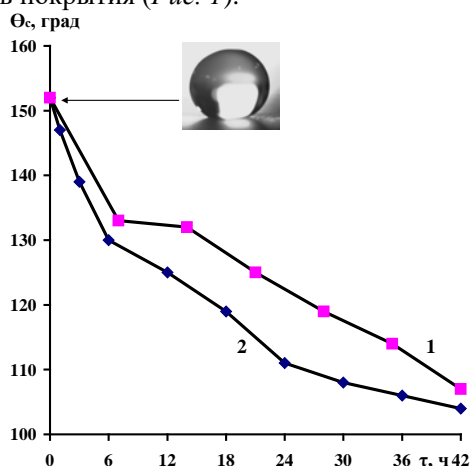


Рис. 1. Изменение краевого угла  $\Theta_c$  на сплаве АМг6, послойно обработанного в этанольных растворах, содержащих 10 ммоль/л ВС и 10 ммоль/л СК, от времени выдержки образцов в КСТ (1) и 3% растворе NaCl (2).

Однако результаты коррозионных испытаний в КСТ показывают, что даже, если получаемое покрытие теряет СГФ и уменьшает ГФ свойства, оно продолжает обеспечивать защиту сплава от

коррозии. Несмотря на то, что через 49 ч испытаний в КСТ образцов АМг6 послойно модифицированных растворами ВС и СК,  $\Theta_c$  уменьшается в 2 раза ( $\Theta_c = 73^\circ$ ) от начального, появление первого коррозионного поражения на образце происходит лишь через  $\tau_{кор} = 105$  ч (Рис. 2).

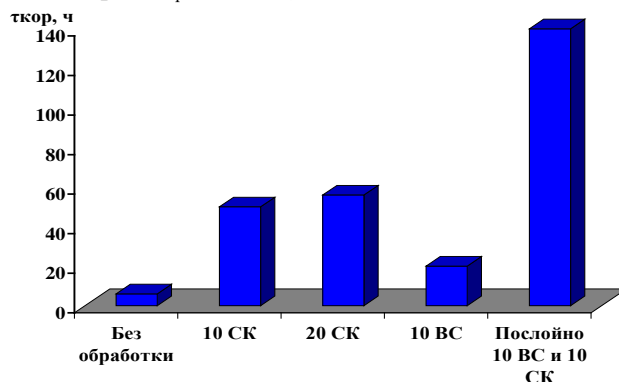


Рис. 2. Время до появления первого коррозионного поражения ( $\tau_{кор}$ ) на образцах из сплава АМг6, помещенных в камеру солевого тумана без и подвергнутых предварительно СГФ в этанольных растворах ИК [С (ммоль/л)].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих пленок органических соединений на металлах при защите от атмосферной коррозии»).

#### Список литературы

1. Kuznetsov Yu. I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. - 1996. New York and London: Plenum Press. 283 p.
2. Boisier G., Portail N., Pebere N. Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate // *Electrochimica Acta*. - 2010, Vol. 55, Is. 21, - P. 6182-6189.
3. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., et al. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy // *Electrochimica Acta*, - 2007, V. 52, Is. 25, - P. 7231-7247.
4. Balbo A., Frignani A., Grassi V., Zucchi F. Corrosion inhibition by anionic surfactants of AA2198 Li-containing aluminium alloy in chloride solutions // *Corros. Sci.* - 2013, V. 73, - P. 80-88.
5. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* - 2008, 77 (7), - P. 583-600.
6. Zhang Y-L, Xia H, Kim E, Sun H-B. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties // *Soft Matter*, - 2012, 8, - P. 11217-11231.
7. Lv F.Y., Zhang P. Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates // *Applied Surface Science*, - 2014, 321, - P. 166-172.
8. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А. и др. Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкоксисиланами для его защиты от атмосферной коррозии // «Журнал физической химии», - 2018, т. 92., № 4, - С. 512 - 521.
9. Hansch C., Leo A. Correlation Analysis in Chemistry and Biology. 1981. New York: J.Wiley.
10. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии. Где мы сейчас? Ч. I. Адсорбция. Обзор // *Коррозия: материалы и защита*. - 2016, № 3, - С. 25-40.

УДК 620.193

Цыганкова Л.Е., Костякова А.А., Альшика Н.

**ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД****Цыганкова Людмила Евгеньевна**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и экологической безопасности, E-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru);**Костякова Анна Алексеевна**, аспирант,**Альшика Недал**, аспирант,

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

392020, г. Тамбов, Россия, ул. 1 Полковная, д. 36, кв. 8.

*Изучено влияние ингибиторов, являющихся продуктами конденсации талловых кислот и полиэтиленполиаминов либо конденсации жирных и нафтеновых кислот и триэтилентетрамина в спиртово-углеводородном растворителе, на замедление сероводородной коррозии углеродистой стали в имитатах пластовых вод нефтяных скважин. Исследования проведены методами гравиметрии, спектроскопии электрохимического импеданса и потенциодинамической поляризации. Показано, что ингибирование коррозии обусловлено совместным действием пленки сульфидных продуктов коррозии и ингибиторов.*

**Ключевые слова:** углеродистая сталь, коррозия, ингибитор, торможение, гравиметрия, поляризация, импеданс.

**INHIBITION OF HYDROGEN SULFIDE CORROSION OF CARBON STEEL IN MODEL STRATUM WATERS**

Tsygankova L.E., Kostyakova A.A., Alshikha N.

Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

*The effect of inhibitors, which are the products of the condensation of tall acids and polyethylene polyamines or the condensation of fatty and naphthenic acids and triethylenetetramine in an alcohol-hydrocarbon solvent, on the slowing of hydrogen sulfide corrosion of carbon steel in model stratum waters of oil wells is studied. The investigations were carried out using gravimetry, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. It is shown that the inhibition of corrosion is due to the joint action of the film of sulfide corrosion products and inhibitors.*

**Key words:** carbon steel, corrosion, inhibitor, inhibition, gravimetry, polarization, impedance.

**Введение**

Ранее неоднократно было показано, что скорость коррозии стали во времени снижается в сероводородных как ингибированных, так и неингибированных растворах [1-2], причем в присутствии ингибитора органической природы за один и тот же промежуток времени достигается более низкая скорость коррозии, чем в его отсутствие. Наблюдаемая картина, очевидно, обусловлена в первом случае защитными свойствами пленки продуктов коррозии, во втором - совместным влиянием ингибитора и экранирующего слоя продуктов коррозии. В [3] был предложен метод оценки вклада в общий защитный эффект ингибитора и экранирующей пленки продуктов коррозии стали в сероводородных средах в течение суточных испытаний. Но как показали исследования коррозионного поведения стали в течение 10 и 30 суток, скорость коррозии стали продолжает снижаться во времени и при столь длительных экспериментах, что позволило рассчитать вклады ингибитора и пленки продуктов коррозии на указанных временных отрезках. Оказалось что увеличение продолжительности коррозионных испытаний в среде с H<sub>2</sub>S приводит к росту вклада пленки продуктов коррозии в суммарный защитный эффект и снижению вклада ингибитора [4].

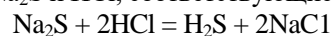
Цель данной работы – исследование влияния небольших концентраций сероводорода на скорость

коррозии стали Ст3 в модельных пластовых водах в отсутствие и в присутствии ингибитора.

**Экспериментальная часть**

Коррозионные испытания, электрохимические и импедансные измерения проводились на образцах стали Ст3 с составом, масс. %: С – 0,2; Мn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; Fe – 98,36. В качестве ингибиторов исследованы продукты конденсации жирных и нафтеновых кислот и триэтилентетрамина в спиртово-углеводородном растворителе (ингибитор 1) и талловых кислот и полиэтиленполиаминов (ингибитор 2). В качестве рабочих растворов исследовались среды: NACE – среда, рекомендуемая Национальной Ассоциацией инженеров-коррозионистов США, состава, г/л: NaCl – 5; CH<sub>3</sub>COOH – 0,25 и модельная пластовая вода М1 (имитат пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения) с содержанием, г/л: NaCl – 17; CaCl<sub>2</sub> – 0,2; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0,2; NaHCO<sub>3</sub> – 0,8.

В исследуемые среды вводились добавки H<sub>2</sub>S (25-200 мг/л). Использовалась дистиллированная вода, а также соляная кислота и соли квалификации «х.ч.». Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили рассчитанные количества Na<sub>2</sub>S и HCl, соответствующие уравнению:



Концентрация сероводорода контролировалась йодометрически.

Методика гравиметрических коррозионных испытаний была общепринятой [1].

Продолжительность опытов составляла 10 суток. Защитный эффект добавок (Z) рассчитывался по формуле:

$$Z, \% = 100[(K_0 - K_i)/K_0], \quad (1)$$

где  $K_0$  и  $K_i$  – скорость коррозии в отсутствие и в присутствии добавок в исследуемые растворы соответственно.

Поляризационные измерения проведены с использованием потенциостата ИРС-Про (производство ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН) потенциодинамическим методом со скоростью наложения потенциала 0,66 мВ/с.

Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10 кГц - 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287 [2].

### Результаты и их обсуждение

**Среда М1 (рН≈6).** В первые сутки присутствия электродов в растворе М1 с 25 мг/л сероводорода на поверхности образуется черный рыхлый налет, опадающий в шлам на дно сосудов. Через 10 суток его остатки легко удаляются с поверхности образцов, на которых остается плотная темная полированного вида сульфидная пленка. Никаких поражений на поверхности не наблюдается, она выглядит более гладкой, чем до экспозиции в указанном растворе[5]. Результаты расчета скорости коррозии показали, что ее величина снижается при введении сероводорода в М1 и увеличении его концентрации до 100 мг/л (рис.1, кривая 1). Дальнейший рост концентрации  $H_2S$  до 200 мг/л приводит к увеличению скорости коррозии стали, но все же она остается ниже, чем в растворе без сероводорода. В присутствии в растворе 25 мг/л ингибитора 1 скорость коррозии стали при наличии  $H_2S$  оказывается ниже, чем в его отсутствие, но повторяется тот же ход зависимости от концентрации сероводорода (рис.1, кривая 2). При 200 мг/л ингибитора 1 в растворе М1 вновь повторяется предыдущая зависимость скорости коррозии стали от концентрации сероводорода, при уменьшенных ее величинах (рис. 1, кривая 3). Во всех трех случаях на поверхности электрода визуально наблюдается защитная пленка.

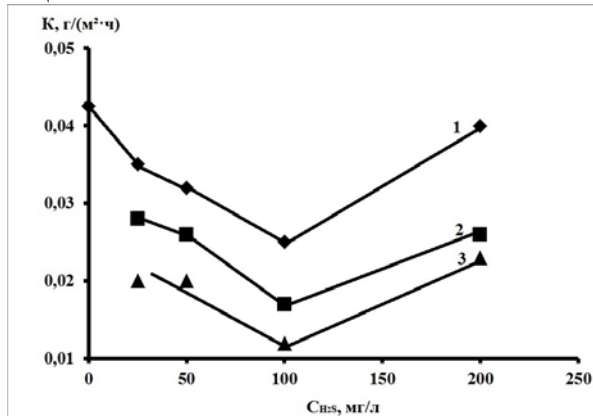


Рис. 1. Влияние концентрации  $H_2S$  на скорость коррозии стали Ст3 в модельной пластовой воде М1 в отсутствие (1) и в присутствии 25 мг/л (2) и 200 мг/л (3) ингибитора 1. Импедансные измерения, проведенные на стальном электроде при потенциале коррозии в

растворе М1, содержащем 25 мг/л  $H_2S$ , в течение нескольких часов, показали увеличение диаметров полуокружностей на диаграмме Найквиста во времени, что свидетельствует об увеличении общего сопротивления в системе, и, следовательно, об уменьшении скорости коррозии вследствие формирования на поверхности защитной сульфидной пленки (рис. 2). Аналогичная картина характерна и для растворов, содержащих одновременно сероводород и ингибитор 1.

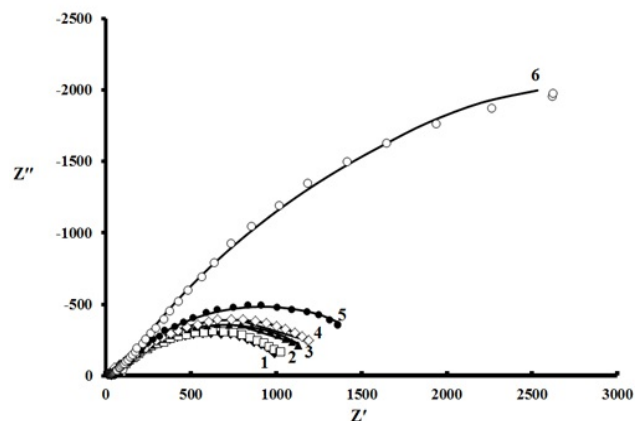


Рис. 2. Диаграммы Найквиста при потенциале коррозии в растворе М1, содержащем 25 мг/л  $H_2S$ . Время выдержки электрода в растворе, ч: 1 – 0,25; 2-0,5; 3 -1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 24.

Защитный эффект небольших концентраций сероводорода подтверждается и поляризационными измерениями на стальном электроде в отсутствие и в присутствии ингибитора (рис. 3). Из них следует, что увеличение концентрации сероводорода в том и другом случае практически не влияет на ход катодных поляризационных кривых, но приводит к торможению процесса анодной ионизации с порядком по концентрации  $H_2S$ , равным  $-1,4 \pm 0,1$ .

Отметим, что по десятибалльной шкале коррозионной стойкости [6] черные металлы, и в том числе углеродистая сталь, со скоростью коррозии в интервале 0,045-0,09 г/(м²·ч) считаются стойкими и имеют 5 балл. Наличие в растворе М1 25 мг/л  $H_2S$  снижает балл коррозионной стойкости до 4. Это же характерно и для М1, содержащей 25 – 200 мг/л ингибитора и сероводород в количестве 25-200 мг/л.

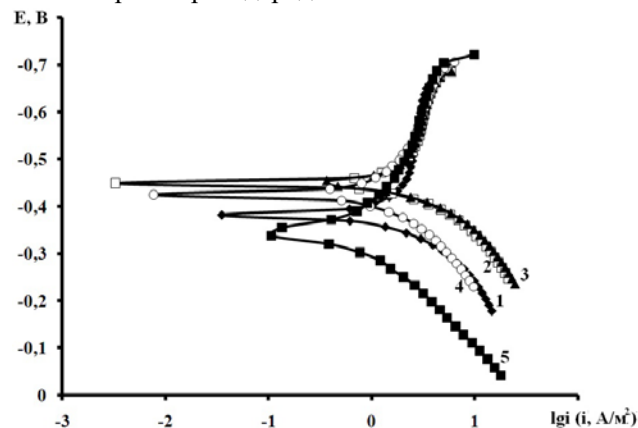


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые, измеренные на стали в среде М1 с различной концентрацией сероводорода в отсутствие ингибитора.  $C_{H_2S}$ , мг/л: 1- 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200.

**Среда NACE (pH=3,6).** Введение в эту среду 25 мг/л  $H_2S$  приводит, как и в M1, к снижению скорости коррозии и образованию плотной защитной пленки продуктов коррозии. Дополнительное введение ингибитора 1 (25-200 мг/л) вызывает последовательное снижение коррозионных потерь стали, которые соответствуют 5 баллу по десятибалльной шкале коррозионной стойкости. Как и в среде M1 с сероводородом, импедансные измерения на стальном электроде в сероводородной среде NACE свидетельствуют об

увеличении общего сопротивления в системе во времени, как в ингибированных, так и в неингибированных растворах.

Однако, если удалить химически с поверхности электродов плотную пленку продуктов коррозии, оказывающую, как показано выше, защитный эффект, скорость коррозии резко возрастает (таблица). В таблице приведены данные по защитной эффективности ингибитора 2 в суточных испытаниях.

**Таблица. Защитный эффект ингибитора 2 в зависимости от концентрации в среде NACE с разным содержанием  $H_2S$**

$C_{H_2S}$ , мг/л	50			100			200			
	$C_{инг2}$ , мг/л	25	50	200	25	50	200	25	50	200
$K_i$ , г/(м <sup>2</sup> ч)		0,2548	0,0381	0,0200	0,2556	0,0971	0,0271	0,3742	0,2177	0,0614
Z, %		11,5	63,8	93,0	45,9	72,4	94,2	75,4	85,7	96,0

Как видно, при концентрации  $H_2S$  50 и 100 мг/л наличие 200 мг/л ингибитора 2 способствует соответствию стали 4 баллу коррозионной стойкости, а увеличение содержания сероводорода до 200 мг/л, переводит сталь в разряд, соответствующий 5 баллу. По данным поляризационных кривых, ингибитор 2 вызывает торможение как анодного, так и катодного процессов на стали в сероводородной среде NACE.

#### Заключение

По данным десятисуточных экспериментов при комнатной температуре, сероводород в концентрации 25-200 мг/л проявляет ингибирующий эффект по отношению к стали Ст3 в имитате пластовой воды M1, а в NACE - лишь при концентрации 25 мг/л. Введение органического ингибитора наряду с  $H_2S$  усиливает защитный эффект. Наблюдаемая картина связана с формированием поверхностной сульфидной пленки продуктов коррозии как в отсутствие, так и при наличии органического ингибитора.

#### Список литературы

1. Ким Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. Ингибирование коррозии и наводороживания

углеродистой стали в имитатах пластовых вод в присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$  // Коррозия: материалы, защита. 2005. №8. С. 30 – 36.

2. L. E. Tsygankova, M. N. Esina, V. I. Vigdorovich and N. V. Shel. Study of steel corrosion inhibition in media containing  $H_2S$  and  $CO_2$  by impedance spectroscopy and polarization resistance methods//Int. J. Corros. Scale Inhib., 2014, v. 3, № 1, 48–58. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-1-048-058](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-1-048-058).
3. Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 17-22.
4. Лебедев П.В. Антикоррозионные и бактерицидные свойства новых ингибирующих композиций серии «Инкоргаз». Автореферат дисс. канд. хим. наук. - Тамбов. 2015.- 15 с.
5. Л.Е. Цыганкова, А.А. Костякова, Н. Альшика, В.И. Вигдорович. Коррозионное поведение стали Ст3 в слабокислых средах с низкими концентрациями сероводорода//Практика противокоррозионной защиты. 2018. № 2 (88). С. 27-34.
6. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия. 1965. 280 с.

УДК 620.197.3

Чугунов Д.О., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И.

## ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ ЕЁ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКОВЫМ КОМПЛЕКСОМ АМИНОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Чугунов Дмитрий Олегович**, аспирант, лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

**Чиркунов Александр Александрович**, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов. Email: chirkunov@inbox.ru

**Кузнецов Юрий Игоревич**, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

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

*Электрохимическими и коррозионными методами оценена эффективность пленок, полученных двухстадийной обработкой низкоуглеродистой стали цинковым комплексом аминотриметиленфосфоновой кислоты и смесью органических ингибиторов карбоксилатного типа и бензотриазола.*

**Ключевые слова:** коррозия, ингибиторы коррозии, пассивация, модификация поверхности.

## PASSIVATION OF LOW-CARBON STEEL USING PRELIMINARY MODIFICATION OF ITS SURFACE WITH ZINK COMPLEX OF AMINOTRIMETHYLENPHOSPHONIC ACID

Chugunov D.O., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I.

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

*Electrochemical and corrosion methods are used to evaluate the efficiency of films obtained by a two-step treatment of low-carbon steel with a zinc - aminotrimethylenephosphonic acid complex and a composition of organic inhibitors of the carboxylate type and benzotriazole.*

**Key words:** corrosion, corrosion inhibitors, passivation, surface modification.

### Введение

Для временной защиты металлов от атмосферной коррозии могут применяться различные методы, выбор которых определяется техническими требованиями, принципами и возможностями реализации.

Современные требования диктуют необходимость повышения экономичности и экологической безопасности средств, применяемых для противокоррозионной защиты. Наиболее перспективна защита с помощью ингибиторов, поскольку их многообразие позволяет выбирать эффективные многофункциональные и малотоксичные соединения или композиции для решения различных задач. Ингибиторы формируют на поверхности защищаемых металлов тонкие, практически невидимые пленки, которые не нарушают внешнего вида и размерности изделия, а также позволяют упростить или полностью устранить процедуру расконсервации перед дальнейшими операциями или вводом изделия в эксплуатацию.

Исследования и практический опыт применения ультратонких пленок ингибиторов показывают [1 - 3], что они могут обеспечивать высокую степень защиты различных металлов в атмосферных условиях. Тем не менее, вопрос их совершенствования по-прежнему остается актуальным. Один из способов создания ультратонких пленок заключается в двухстадийной обработке поверхности защищаемого металла. Сначала её модифицируют адсорбцией определенных соединений или обработкой металла в растворе ингибиторов, приводящей к более сложным изменениям его поверхности, осаждению комплексных

соединений [4 - 7]. Это способно усилить последующую адсорбцию других ингибиторов и, таким образом, облегчить пассивацию.

В настоящей работе представлены исследования двухстадийной пассивации низкоуглеродистой стали цинковым комплексом аминотриметиленфосфоновой кислоты (НТФЦ) и органическими ингибиторами олеатом натрия (ОлН) и 1,2,3-бензотриазолом (БТА).

### Методика эксперимента

Электрохимические и коррозионные исследования проводили на низкоуглеродистой стали марки Ст3 состава: С – 0.14÷0.22%, Si – 0.05÷0.17%, Mn – 0.4 ÷ 0.65%, Ni, Cu, Cr ÷ до 0.3%, As- до 0.08%, S - до 0.05, P - до 0.04%. Фоновым раствором для поляризационных измерений служил боратный буферный растворы (рН 7.4), содержащий 0.001 М или 0.01 М NaCl.

Для приготовления цинкового комплекса аминотриметиленфосфоновой кислоты (НТФЦ) использовали кислоту марки «хч» и оксид цинка. Соотношение подбирали исходя из стехиометрии образования мономерных комплексов. рН раствора фосфоната поддерживали в интервале 7.5 – 8.0 раствором NaOH.

Электрохимическую оценку защитных свойств пассивирующих пленок проводили электрохимической ячейке на дисковом электроде с помощью потенциостата IPC PRO.

Для удаления образованной на воздухе оксидной плёнки зачищенный и обезжиренный электрод 15 мин активировали в боратном буфере при  $E = -0.85$  В, промывали дистиллированной водой и помещали в водный раствор НТФЦ. После модифицирующей

обработки электрод сушили на воздухе 15 мин и погружали в пассивирующие растворы. Продолжительность обработки в каждом случае составляла 10 мин.

Анодную поляризацию в боратном буферном растворе (ББР) начинали непосредственно после погружения электрода в раствор. Скорость потенциодинамической развёртки  $v = 0.2$  мВ/с. Испытания проводили при комнатной  $t$  и естественной аэрации. Эффективность защиты стали оценивали по величине разности потенциалов локальной депассивации  $\Delta E = E_{пт}^{инн} - E_{пт}^{фон}$ , определяемых из поляризационных кривых в боратном буфере, содержащем NaCl, без ( $E_{пт}^{фон}$ ) и с добавками ингибитора ( $E_{пт}^{инн}$ ).

Коррозионные испытания образцов стали проводили в условиях периодической конденсации влаги. Подготовленные образцы подвешивали в стеклянные ячейки объемом 0.5 л, на дно которой наливали 50 мл дистиллированной воды с  $t = 50^\circ\text{C}$ . Для усиления коррозионного воздействия некоторые образцы перед установкой в ячейку погружали на 5 с в раствор 0,1% NaCl. Ячейки закрывали крышкой, при остывании воды происходила обильная конденсация ее паров на образцах. Воду меняли ежедневно после визуального контроля образцов и фиксировали продолжительность периода до появления первого очага коррозии  $\tau_{кор}$ .

#### Экспериментальная часть

Применение цинковых комплексов фосфоновых кислот для предварительной модификации поверхности стали может усиливать пассивацию ее поверхности [4] облегчая адсорбцию других ингибиторов. Поляризационные измерения (рис. 1) и коррозионные испытания (табл. 1) доказывают эффективность такой защиты. Обработка стали раствором фосфоната цинка хотя и не обеспечивает высокую степень защиты, однако последующая пассивация в смеси органических ингибиторов позволяет получить сверхтонкие покрытия, предотвращающие коррозию во влажной среде вплоть до 62 суток.

При разработке новых методов пассивации металлов важен выбор методов ускоренной оценки защитных свойств ультратонких покрытий. Предложенный в [5] критерий оценки защитных свойств таких покрытий основан на определении  $\Delta E$  и предполагает, что покрытия с высокой защитной способностью характеризуются  $\Delta E \geq 0.40$  В. Этот критерий хорошо подходит для оценки эффективности пассивации модифицированной поверхности.

Воздействие хлорид-ионов заметно снижает защитные свойства пассивирующих слоев и приводит к более быстрому появлению коррозионных поражений. Для оценки способности пленок противостоять депассивирующему действию хлоридов и в целях ускорения испытаний образцы после обработки

выдерживали в 0,1% растворе NaCl, а затем помещали в ячейки. Результаты испытаний (табл.1) показывают, что в этом случае время до появления первых признаков коррозии уменьшается, однако пассивация модифицированной поверхности и в этом случае оказывается наиболее эффективной.

Эллипсометрическим методом было показано, что предварительная модификация поверхности низкоуглеродистой стали в растворе НТФЦ и последующая пассивация в смеси ОлН и БТА обеспечивает формирование пленок толщиной до 33 нм.

Повысить эффективность фосфонатного подслоя возможно с помощью различных добавок. Так, добавка окислителя нитрита натрия при модификации поверхности стали позволяет облегчить протекание поверхностных реакций и усилить модифицирующее действие. Другим вариантом является введение в модифицирующий раствор винилтриметоксисилана (ВТМС), способного в результате гидролиза и последующего сшивания формировать на поверхности стали прочную силоксановую сетку. Экспериментальные результаты показывают, что адсорбция ОлН и БТА на модифицированной такими композициями поверхности стали приводит к формированию пленок, более устойчивых к воздействию хлоридов. Они характеризуются более высокими значениями  $\Delta E$  и временем до появления первых коррозионных поражений в условиях периодической конденсации влаги на выдержанных в 0,1% растворе NaCl образцах.

Таким образом, предварительная модификация поверхности стали композициями на основе НТФЦ позволяет получать сверхтонкие слои, обеспечивающие высокий уровень защиты стали в условиях воздействия температуры и влаги, а также повышают ее стойкость к локальной депассивации хлоридами.

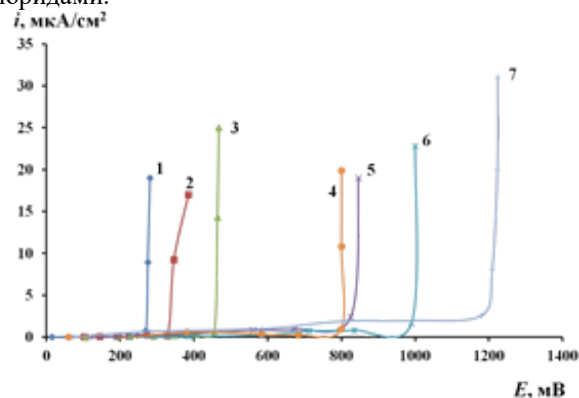


Рис. 1 Анодные поляризационные кривые на стали Ст3 в ББР с 1 мМ NaCl. 1- без обработки; 2 - 8 мМ НТФЦ; 3 - 8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO<sub>2</sub>; 4 - 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА; 5 - 8 мМ НТФЦ / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА); 6 - (8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO<sub>2</sub>) / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА); 7 - 8 мМ НТФЦ + 4 мМ ВТМС / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА)

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний во влажной атмосфере запассивированных при 80 °С образцов стали Ст3 чистых и выдержанных в 0,1% растворе NaCl

Композиция	Время обработки, мин	$\tau_{кор}$ , сут	$\tau_{кор}$ , сут 0,1% NaCl
Без обработки		< 0,5	0,04
8 мМ НТФЦ	10	8	0,125
8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO <sub>2</sub>	10	17	0,33
4 мМОлН + 4 мМ БТА	10	14	6
8 мМ НТФЦ / (4 мМОлН + 4 мМ БТА)	10 +10	61	13
(8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO <sub>2</sub> ) / (4 мМОлН + 4 мМ БТА)	10 +10	62	24
8 мМ НТФЦ + 4 мМ ВТМС / (4 мМОлН + 4 мМ БТА)	10 +10	64	25

### Выводы

1. Цинковый комплекс аминоктриметилфосфоновой кислоты способен эффективно модифицировать поверхность стали для последующей обработки в пассивирующем растворе на основе олеата натрия и бензотриазола, повышая их защитные свойства. В результате такой двухстадийной обработки на поверхности стали формируются пленки толщиной несколько десятков нанометров, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость во влажной атмосфере.

2. Добавки ингибитора окислительного типа - нитрита натрия, а также винилтриметоксисилана к модифицирующему раствору фосфоната способствуют повышению стойкости получаемых защитных пленок к воздействию хлорид-ионов.

### Список литературы

1. Kuznetsov Y.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P. Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions //Corrosion Science. 2015. Т. 100. С. 535-543.

2. Hosseinpour S., Forslund M., Johnson C.M., Pan J., Leygraf C. *Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu-Zn*

*alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols* // Surface Science, 2016, V. 648, P. 170-176.

3. Кузнецов Ю.И., Шихалиев Х.С., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Потапов А.Ю., Соловьев В.Е. // *Формирование пассивирующих слоев производными 1,2,4-триазола на меди в водных растворах. Журнал физической химии.* 2017. Т. 91. № 12. С. 2137-2145.

4. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. 2016. Тамбов: Изд-во Першина. 555 с.

5. Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А., Филиппов И. А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // *Электрохимия.* 2013. V.49, № 12. 1235–1242

6. Чиркунов А.А., Филиппов И.А., Кузнецов Ю.И. Влияние оксиэтилендифосфоната меди на пассивацию низкоуглеродистой стали органическими ингибиторами // *Коррозия: материалы, защита.* 2013. № 7. 29-34

7. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Эллипсометрические исследования адсорбции органических анионов на железе из водных растворов // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. № 10. 1224-1229

# **ИННОВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ**



УДК 504.062:667.6

Аникиев Ф.А., Богословский К.Г., Меньшиков В.В., Кузин И.А.

## РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКОГО СПРАВОЧНИКА НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ «ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ, ПРЕДМЕТОВ ИЛИ ПРОДУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ»

**Аникиев Федор Александрович**, магистр факультета инженерной химии, e-mail: fedor.anikiev@yandex.ru

**Богословский Кронит Григорьевич**, к.х.н., директор НИИ в составе НПО «Лакокраспокрытие», Московская область, Хотьково, Россия

**Меньшиков Владимир Викторович**, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

**Кузин Иван Анатольевич**, магистр факультета инженерной химии, e-mail: kuzin369@yandex.ru  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*Справочник наилучших доступных технологий представляет собой документ по стандартизации, носит межотраслевой (горизонтальный) характер. Работа посвящена изучению этапов разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям. Проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников по наилучшим доступным технологиям в сфере обработки поверхностей. Представлены материалы по разработке информационно-технического справочника. Рассмотрены организационно-экономические аспекты эффективности внедрения наилучших доступных технологий.*

**Ключевые слова:** наилучшие доступные технологии, информационно-технический справочник, обработка поверхностей.

## INFORMATION AND TECHNICAL REFERENCE BOOK DEVELOPMENT OF BEST AVAILABLE TECHNOLOGIES "PROCESSING OF SURFACES, SUBJECTS OR PRODUCTION BY ORGANIC SOLVENTS"

Anikiev F.A., Bogoslovskiy K.G. \*, Menshikov V.V., Kuzin I.A.

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

\*NPO "Lakokraspokrytiye", Moscow region, Khotkovo, Russia

*The reference book of Best Available Techniques is a standardization cross-sectoral (horizontal) document. The work is devoted to the stages of the development of an information and technical reference book on the best available technologies. The analysis of domestic and foreign literary sources on the best available technologies in the field of surface treatment is carried out. Materials on the development of an information and technical reference book are presented. The organizational and economic aspects of the effectiveness of the introduction of BAT are considered.*

**Keywords:** best available technologies, information and technical reference book, surface treatment.

Федеральный закон от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» [1] направлен на совершенствование системы нормирования в области охраны окружающей среды. Данный закон ввел в российское правовое поле меры экономического стимулирования хозяйствующих субъектов для внедрения наилучших доступных технологий. Федеральный закон от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации» [2] содержит положения, определяющие статус информационно-технических справочников как документов национальной системы стандартизации.

Справочник НДТ представляет собой документ по стандартизации, носит межотраслевой (горизонтальный) характер и содержит описание применяемых при обработке поверхностей, предметов или продукции технологических

процессов с применением органических растворителей, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, повысить энергоэффективность, обеспечить ресурсосбережение.

### Общие сведения

Емкость рынка промышленных ЛКМ в 2012 году оценивалась в 360-400 тыс. тонн. Существует два подхода к сегментированию рынка промышленных ЛКМ:

- по отраслям промышленности;
- по видам материалов и направлению использования.

Доли крупнейших отраслей, потребляющих ЛКМ промышленного применения, в общей структуре представлены на рисунке 1.

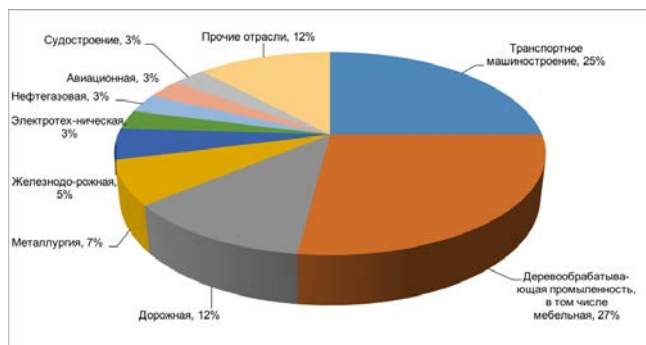


Рис.1. Структура потребления промышленных ЛКМ по отраслям, в % (в натуральном выражении).

Другой подход предполагает, что рынок промышленных ЛКМ можно сегментировать в зависимости от вида материала и направления использования. Структура рынка промышленных ЛКМ по направлениям использования представлена на рисунке 2.

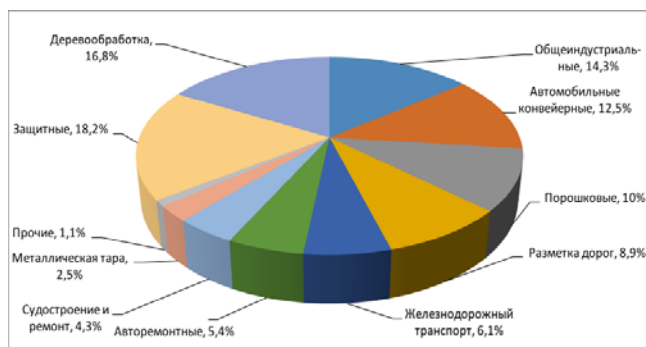


Рис.2. Структура потребления промышленных ЛКМ в Российской Федерации по отдельным секторам (в натуральном выражении), в %

Оба подхода к сегментации имеют точки пересечения, поскольку некоторые отрасли промышленности связаны исключительно с производством соответствующих видов продукции. К числу таких отраслей относятся судостроение, производство железнодорожного транспорта, транспортное машиностроение.

Потребление ЛКМ для защиты строительных металлоконструкций составило 13-15 тыс. тонн. Количество производителей металлоконструкций в России - около 500 организаций. Порядка 70% производителей стальных металлоконструкций проводят «первичную защиту металлов, используя алкидные, фенольные, эпоксидные грунтовки российского производства.

Самые распространенные грунтовки среди потребителей - алкидные. Их предпочитают две третьих производителей металлоконструкций. Около 35% потребителей применяют грунтовки на эпоксидной основе. Среди других используемых грунтовок используются - фенольные, хлорвиниловые и сополимервинилхлоридные, алкидно-уретановые, органосиликатные, акрилуретановые, полиуретановые. В качестве финишного

покрытия преобладают алкидные эмали. До 35 % используются эпоксидные эмали. Менее распространены финишные хлорированные, полиуретановые, акриловые, акрилуретановые, эпоксиуретановые материалы.

Для окраски внешних поверхностей самолета с обшивками из алюминиевых сплавов используют лакокрасочные материалы на основе бутилметакрилата, сополимеров бутилметакрилата, амида метакриловой кислоты, нитрила акриловой кислоты и стирола. На их основе созданы прозрачные лаки, грунтовки и эмали холодной сушки с повышенной термостойкостью. В последние годы для окраски авиационной техники используются также эпоксидные грунтовки и фторполиуретановые эмали. Для окраски внутренних обшивок, декоративной отделки деталей интерьера из стеклопластика применяют водоразбавляемые эмали. Материалы используются на основании рекомендаций ВИАМ.

#### Экологические аспекты (проблемы)

ЛКМ - сложные многокомпонентные системы, содержащие пленкообразователи, пигменты, наполнители и др. Значительной составляющей большинства ЛКМ являются органические растворители. В качестве пигментов, как правило, используют неорганические соединения: оксиды, соли тяжелых металлов. При нанесении ЛКМ в окрасочных камерах образуются твердые, пастообразные и жидкие отходы, пары растворителей и вода, насыщенная растворителями и красочным аэрозолем. Наибольшую опасность для организма человека представляют летучие органические соединения (растворители), выделяющиеся в атмосферу при нанесении и сушке ЛКМ; тяжелые металлы, содержащиеся в аэрозоле, образующемся при нанесении ЛКМ; изоцианаты, фталевый и малеиновый ангидриды, формальдегид, жирные кислоты и другие соединения, выделяющиеся при сушке ЛКМ (особенно при высокой температуре). При этом следует отметить, что растворители предназначены для обеспечения технологических параметров получения лакокрасочного покрытия и полностью отсутствуют в сформированном покрытии.

Одним из путей сокращения расхода растворителя является их рекуперация [3]. В промышленности улавливание растворителей осуществляется конденсационным, адсорбционным и абсорбционным методом. Наиболее актуальным является адсорбционный метод, при котором растворитель поглощается на паровоздушных смесях твердыми адсорбентами с последующей десорбцией растворителя путем нагревания или пропускания паров через насыщенные сорбенты. В качестве адсорбентов в рекуперационных установках, работающих по этому методу, применяются в основном активные угли.

Помимо газообразных отходов при получении лакокрасочных покрытий образуются

жидкие и пастообразные отходы. Проблема отходов, содержащих тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, хром) и биоциды (противообрастающие краски) решается ужесточением требований к безопасности ЛКМ на законодательном уровне.

При оценке типичных для России уровней выбросов, сбросов загрязняющих веществ и образования отходов при проведении окрасочных работ следует использовать как результаты анкетирования отечественных предприятий, так и сведения, приведенные в справочном документе ЕС [4].

## Заключение

Отнесение технологических процессов при обработке поверхности (подготовки поверхности и окрашивания) промышленной продукции (товаров), оборудования, технических способов, методов к НДТ следует осуществлять с учетом совокупности критериев, установленных в постановлении Правительства РФ от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям» [5]:

а) промышленное внедрение технологических процессов подготовки поверхности и окрашивания, оборудования, технических способов, методов очистки вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух, способы утилизации отходов на двух и более промышленных объектах в Российской Федерации, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду;

б) наименьший уровень негативного воздействия технологических процессов подготовки поверхности и окрашивания, оборудования, технических способов, методов очистки выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и окружающую среду в расчете на единицу времени или объем производимой продукции

(товара), либо соответствие другим показателям воздействия на окружающую среду, предусмотренным международными договорами Российской Федерации;

в) экономическая эффективность внедрения и эксплуатации технологических процессов подготовки поверхности и окрашивания, оборудования, технических способов, методов очистки выбросов вредных (загрязняющих) веществ в окружающую среду;

г) период внедрения технологических процессов подготовки поверхности и окрашивания, оборудования, технических способов, методов очистки выбросов вредных (загрязняющих) веществ в окружающую среду.

## Список литературы

1. Федеральный закон от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ (ред. от 29.12.2014) «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».

2. Федеральный закон от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации».

3. Янин Е.П. Экологические аспекты использования органических растворителей и лакокрасочных материалов в электротехнической промышленности // Ресурсосберегающие технологии, 2010, No 12, с. 3–13.

4. Reference Document on Best Available Techniques on Surface Treatment using Organic Solvents, August 2007

5. Порядок определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям, утвержденный постановлением Правительства РФ от 23 декабря 2014 г. № 1458

УДК 678.6, 667.6

Устиновская М.А., Крыловская М.В.

## ОСОБЕННОСТИ ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Устиновская Мария Александровна, инженер-химик

Крыловская Мария Владимировна, лаборант

165650, Россия, ОАО «Котласский химический завод», г. Коряжма, aranovichn@mail.ru.

Эпоксиднофенольные композиции являются одними из наиболее востребованных материалов, предназначенных для лакирования пищевой консервной тары. Однако, эпоксиднофенольным композициям присущ и ряд недостатков. Одним из основных является низкая стабильность эпоксиднофенольных материалов при хранении, обусловленная процессами ассоциации и структурообразования в системе, что выражается в значительном нарастании вязкости при хранении. В работе оценены причины нестабильности эпоксидно-фенольных композиций, применяемых для лакирования белой жести. Показан вклад каждой олигомерной составляющей.

**Ключевые слова:** кэн-коатинг, эпоксидно-фенольные композиции, лакирование жести.

## FEATURES OF EPOXY-PHENOL COMPOSITIONS OF CAN COATING

Krylovskaya M.V., Ustinovskaya M.A.

165650, Russia, JSC «Kotlas chemical plant», Koryazhma,

Epoxy phenolic compositions are one of the most demanded materials intended for varnishing of food canning container. However, epoxy phenolic compositions have a number of disadvantages. One of the main is the low stability of epoxy phenolic materials during storage, due to the processes of Association and structure formation in the system, which is expressed in a significant increase in viscosity during storage. The causes of instability of epoxy-phenolic compositions used for varnishing white tin are estimated. The contribution of each oligomeric component is shown.

**Keywords:** can-coating, epoxy-phenolic compositions, tin plating

Эпоксиднофенольные композиции являются одними из наиболее востребованных материалов, предназначенных для лакирования пищевой консервной тары [1,2]. Покрытия на основе этих композиций должны обладать целым рядом ценных свойств, таких как хорошая стойкость к агрессивным средам, устойчивость к штамповке, адгезионная прочность, способность к вытяжке при высокой твердости. Эти материалы относятся к материалам горячей сушки, а формирование покрытий происходит в присутствии катализаторов кислотного типа [3]. Однако, подобным материалам присущ и ряд недостатков, которые, в основном обусловлены самопроизвольными процессами вторичной ассоциации и конгломерации, протекающими в эпоксиднофенольных материалах, визуальное это наблюдается при нарастании вязкости таких материалов при хранении. Естественно, что эти побочные процессы не только приводят к изменению вязкости материалов при хранении, но, что гораздо опаснее, они приводят к изменению морфологии покрытия при его отверждении, что выражается в появлении большого многообразия поверхностных дефектов. Поэтому, на качество эпоксиднофенольных материалов значительное влияние оказывает как выбор олигомерной составляющей, так и типа каталитической системы. При этом необходимо обратить внимание, как на количественное соотношение этих компонентов, так и на их качественные характеристики.

Процесс совмещения эпоксидной и фенолформальдегидной смол в присутствии различных каталитических систем не является тривиальной задачей, из-за большого количества физических процессов (ассоциации, конгломерации и

т.п.) происходящих самопроизвольно в растворах этих смол. Поэтому, становится очевидной важность постановки задачи, позволяющей оценить природу нарастания вязкости в эпоксидно-фенольных композициях.

Для решения данной задачи были оценено взаимодействие ортофосфорной кислоты с различными типами эпоксидиановых и фенолформальдегидных олигомеров, при условиях, моделирующих как процесс производства эпоксидно-фенольных композиций, так и условия их хранения. В результате исследования влияния ортофосфорной кислоты на поведение растворов различных эпоксидиановых смол оказалось, что при ее введении вязкость этих растворов постепенно увеличивается, даже при температуре около 20<sup>0</sup>С (рис. 1).

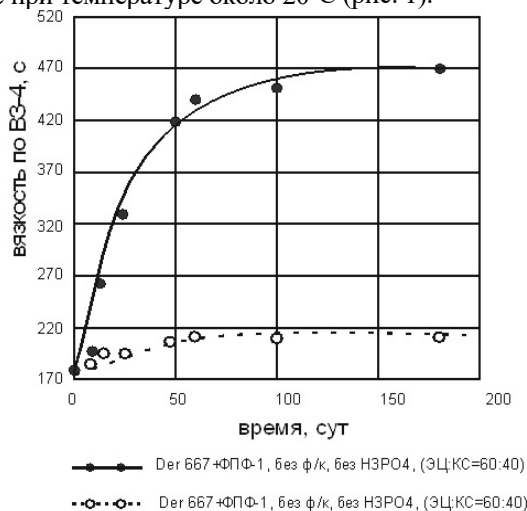


Рис.1. Изменение условной вязкости во времени для эпоксидно-фенольных систем при добавлении ортофосфорной кислоты и без добавления (время фортконденсации 1,5 часа)

При этом динамика нарастания вязкости напрямую зависит от содержания этой кислоты в раствор эпоксиановой смолы (рис. 2). Эти данные подтверждаются результатами турбидиметрического титрования раствора эпоксидной смолы Э-05К (рис.3). Так, по этим данным видно, что при добавлении ортофосфорной кислоты молекулярная масса олигомерной составляющей возрастает практически в полтора раза по сравнению с исходной.

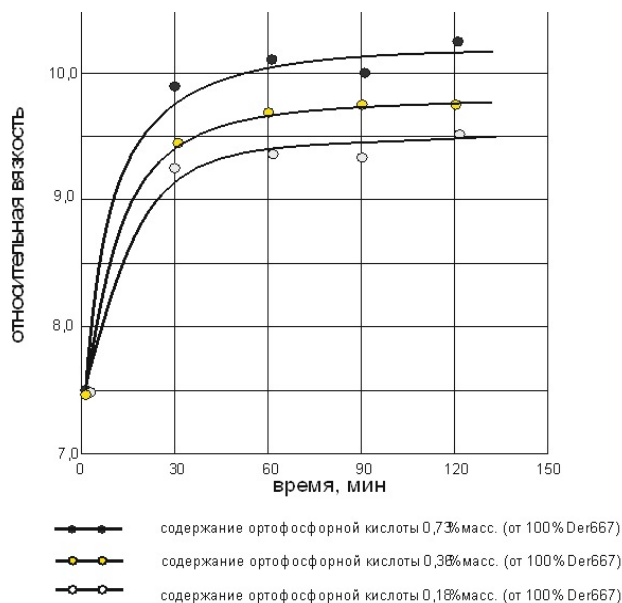


Рис. 2. Изменение вязкости раствора эпоксиановой смолы при введении различных количеств ортофосфорной кислоты при 120°C

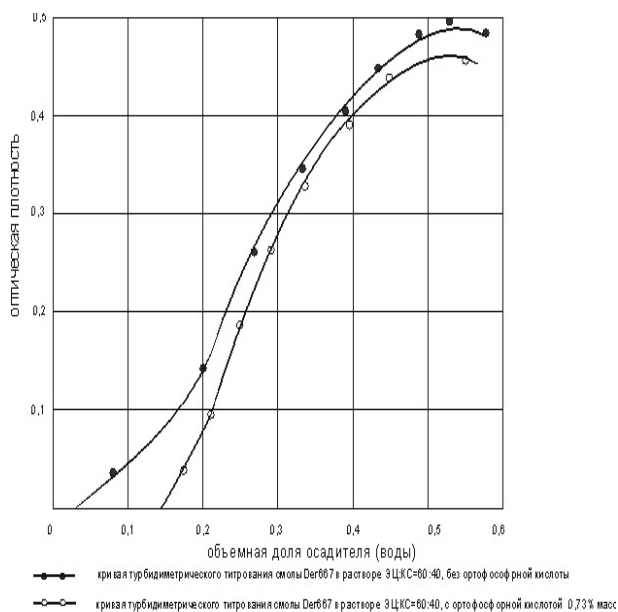


Рис.3. Кривые турбидиметрического титрования раствора смолы Э-05к с ортофосфорной кислотой и без кислоты

В тоже время, при оценке влияния ортофосфорной кислоты на изменение фенолформальдегидных смол, оказалось, что вязкость линейно увеличивается, особенно при нагревании до 120°C (рис. 4), но ее изменения не велико, всего на 10-15% от исходной массы.

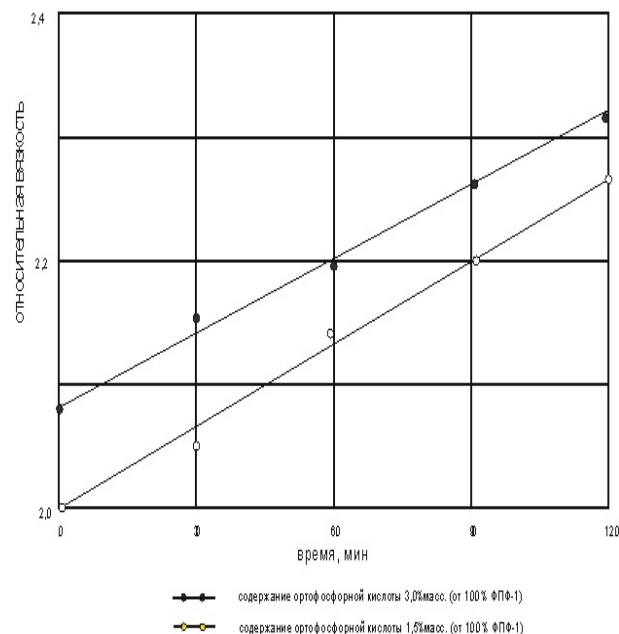


Рис. 4. Изменение вязкости раствора фенолформальдегидной смолы при введении различных количеств ортофосфорной кислоты при 120°C

Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в нарастание молекулярной массы эпоксидно-фенольных композиций вносит реакция взаимодействия эпоксидной смолы с ортофосфорной кислотой при хранении.

#### Список литературы

1. Жебровский В.В. и др. Лакокрасочные материалы для защиты металлической консервной тары. – М.: Химия, 1987.-109 с.
2. Жаворонок Е. С., Кочнова З. А. Промышленные феноло-, карбамидо-, меламино-, гуанаминоформальдегидные олигомеры: структура, методы анализа, свойства и применение - М.: Изд-во МИТХТ, 2013.–351 с.
3. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. М.: ООО«Пэйнт Медиа», 2006.–200 с.

УДК 658.512:667.661

Богомолов Б.Б., Василенко О.А.

## УПРАВЛЕНИЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ОКРАСОЧНОЙ ЛИНИИ КАК БИЗНЕС-ПРОЦЕССОМ

**Богомолов Борис Борисович**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: [bb\\_ikt@muctr.ru](mailto:bb_ikt@muctr.ru);

**Василенко Оксана Анатольевна**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: 4428569@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. д. 9

*В настоящей работе предложен алгоритм управления процессом проектирования окрасочной линии с использованием методического обеспечения управления бизнес-процессами. В алгоритме предложена методика комплексного анализа ресурсов проекта окрасочной линии и процедура структурного моделирования процесса проектирования.*

**Ключевые слова:** проектирование, бизнес-процесс, моделирование, алгоритм, окрасочная линия, ресурс.

## DESIGN MANAGEMENT INDUSTRIAL PAINTING LINES AS THE BUSINESS PROCESS

Bogomolov Boris, Ph. D., associate Professor of innovative materials and corrosion protection, e-mail: [bb\\_ikt@muctr.ru](mailto:bb_ikt@muctr.ru);  
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology., 125047, Moscow, Miusskaya PL. 9

Vasilenko Oksana, Ph. D., associate Professor of innovative materials and corrosion protection, e-mail: 4428569@mail.ru;  
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology., 125047, Moscow, Miusskaya PL. 9

*In this paper, we propose an algorithm for controlling the process of designing the paint line using the methodological support of business process management. The algorithm offers a method of complex analysis of the project resources of the painting line and the procedure of structural modeling of the design process.*

**Key words:** design, business process, modeling, algorithm, painting line, resource.

Бизнес-процесс – это система последовательных, целенаправленных и регламентированных видов деятельности, в которой посредством управляющего воздействия и с помощью ресурсов входы процесса преобразуются в выходы – результаты процесса, представляющие ценность для потребителей.

Бизнес-процесс проектирования и эксплуатации окрасочных линий представляет собой последовательность нескольких бизнес-процессов, которая включает: – анализ исходной информации на проектирование, – классификацию и оценку ресурсов, – проектирование, – монтаж установки, – наладку и тестирование, – эксплуатацию окрасочной линии, – реинжиниринг. Все эти бизнес-процессы характеризуются единым технологическим объектом, общая информация о котором используется на всех этапах его жизненного цикла. Так информация, сформированная на этапе проектирования, сохраняется на последующих этапах в форме регламентированных показателей, алгоритмов управления производством, показателей, по которым происходит контроль технологического процесса и т.д.

Окрашивание изделий – сложный, многостадийный, трудоемкий и энергоемкий технологический процесс, организация которого требует классификации и анализа технологических и организационных ресурсов процесса окраски. Для составления регламента технологического процесса окраски конкретного изделия необходимо выбрать

покрывной ЛКМ, определить систему покрытий, определить последовательность и режимы технологических процессов окраски, дать технико-экономическую оценку условий эксплуатации окрасочной линии.

Управление проектом промышленной окрасочной линии строится на базе методики структурного моделирования химико-технологической системы как бизнес-процесса [1]. С помощью алгоритма формирования и реализации бизнес-процесса и с учетом особенностей предметной области «проектирование и эксплуатация окрасочных производств» строится алгоритм проектирования, модель которого включает следующие основные этапы [2]:

- анализ требований заказчика и ресурсного обеспечения технологического объекта, определение основных требований к технологическим процессам;
- разработка технологической схемы;
- монтажное проектирование окрасочного производства;
- оценка материальных и финансовых ресурсов объекта.

Бизнес-процесс проектирования окрасочной линии включает организационные и технологические процедуры, последовательное выполнение которых приводит к получению проектно-конструкторской документации, имеющей регламентированную форму оформления, что позволяет формализовать бизнес-процесс с использованием логико-математической

модели принятия решений. Результаты проектирования окрасочной линии представляется в виде пакета документов, состоящего из последовательно формируемых информационных структур, включающих:

- содержание заявки на изготовление окрасочной линии и разработку проектного задания;
- выбор стандартного проекта или разработка нового технологического решения;
- техническое предложение на разработку и изготовление окрасочной линии;

– анализ и утверждение технического предложения;

– коммерческое предложение, включающее расчет и оценку материальных и финансовых ресурсов;

– проект и договор (контракт) на выполнение работ.

Управление проектом окрасочной линии происходит с помощью модели, использующей взаимосвязанные информационные ресурсы, показанные на рис. 1.



Основой проекта, определяющей состав необходимых для управления проектом информационных ресурсов, является этап разработки технологической схемы окрасочной линии, реализуемой с использованием информационно-вычислительной системы [2]. Она включает информационную подсистему и три взаимосвязанных программных блока: – блок экспертной системы для проектирования технологического узла подготовки поверхности, – блок расчета камеры для нанесения порошковых красок, – блок расчета камеры радиационной и конвективной сушки окрашенных поверхностей. Информационно-вычислительная система позволяет:

– обеспечить комплексный подход к процедуре автоматизированного проектирования окрасочных линий;

– сократить время проектирования за счет автоматизации типовых расчетов и оперативного обмена информацией между программными блоками;

– повысить качество проекта за счет исключения технических и расчетных ошибок;

– обеспечить поиск рационального проектного решения, как за счет применения оптимизационных процедур, так и за счет оперативного анализа

нескольких альтернативных технологических решений.

В качестве выходного информационного объекта модели бизнес-процесса проектирования окрасочной линии используется документ «технологическое решение», имеющий заданную форму и благодаря этому эффективно реализуемый в структурной модели проектирования в виде заполняемого шаблона. В состав документа входят три раздела: «требования» (содержание проектного задания), – «технология» (проектное решение), – «проект» (показатели процесса проектирования). Каждый из блоков представляет собой заполняемую информационную форму.

Заполнение и обработка свободных полей документа «технологическое решение» происходит с использованием процедур интеллектуального интерфейса, включающих:

– формирование и передачу информационного массива о требованиях заказчика и технологиях нанесения покрытия в виде проектного задания (копирование файлов);

– проверку информации, передаваемой между программными процедурами, включающей контроль типа данных, анализ размерности физических

величин, проверку наличия и формата данных в ячейках шаблона;

– вывод и запись результатов технологических расчетов в текстовые файлы и формирование ссылок на эти файлы в соответствующих блоках диалоговой формы;

– хранение данных, организацию и ограничение доступа к информации, записанной в диалоговую форму, в соответствии с требованиями регламента бизнес-процесса;

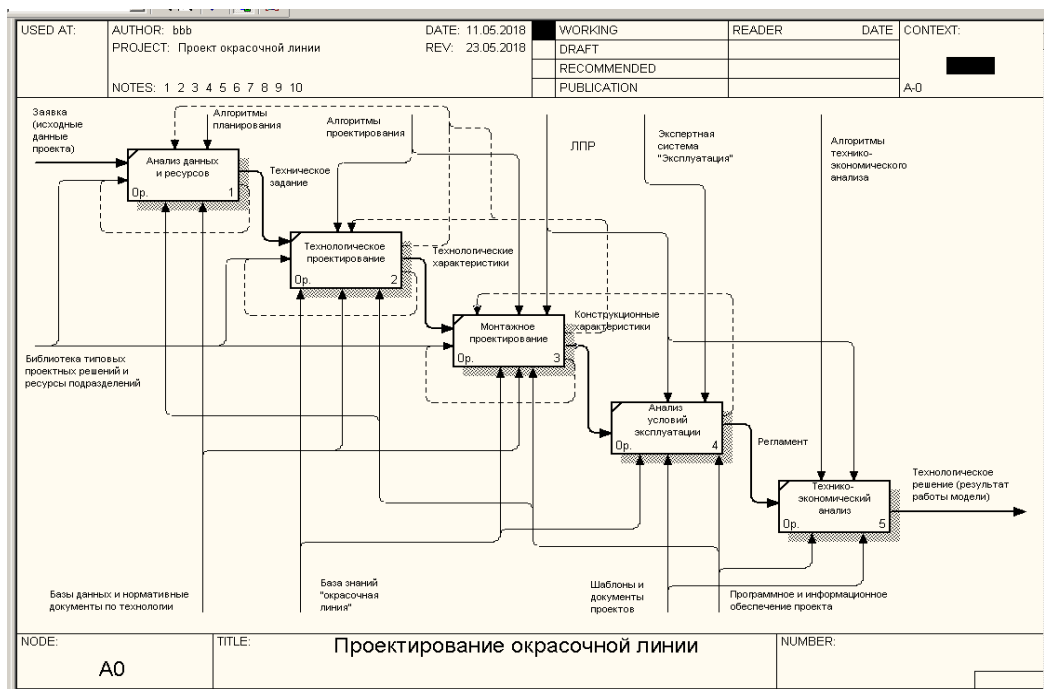
– обеспечение возможности чтения, записи и корректировки информации, содержащейся в базах данных бизнес-процесса «технологическое и монтажное проектирование»;

– формирование сообщений о внесенных корректировках в проектное решение.

Для обеспечения управления проектом окрасочной линии используется структурная модель бизнес-процесса проектирования, которая строится на базе методического обеспечения процессного управления [3]. В основе процессного подхода к управлению лежит *PDCA* - цикл 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 стандартизированы и сформулированы в *МС ИСО 9000:2000*.

Модель реализуется в виде *IDEF0*-диаграммы (рис.2), на которой показаны все этапы разработки проекта, информационные связи между ними и ресурсы процесса проектирования. Выбор функций (этапов) бизнес-процесса соответствует правилам цикла Деминга (*PDCA*), в соответствии с которыми на каждом этапе определяется часть данных, входящих в информационный объект результатов проектирования окрасочной линии, оцениваются результаты работы функции и принимается решение о продолжении работы или возврате на предыдущие этапы алгоритма с изменением управляющих ресурсов проекта окрасочной линии или путём выбора новых значений переменных ресурсов, или с использованием алгоритмов управления бизнес-процессом [1,3].



Полностью реализованная модель позволяет руководителю проекта координировать действия участников и анализировать содержание информационных ресурсов проекта окрасочной линии.

### Список литературы

1. Богомолов Б.Б., Быков Е.Д., Меньшиков В.В., Зубарев А.М. Организационно-технологическое моделирование химико-технологических систем.

«Теоретические основы химической технологии», 2017, том 51, №2, с.221-229

2. Управление проектированием и эксплуатацией окрасочных линий с использованием бизнес-моделирования / Б.Б. Богомолов, В.В. Меньшиков, К.Г. Богословский, Е.Д. Быков, В.С. Шумова : сб. научн. трудов «Технология лакокрасочных покрытий». // М.: Пэйнт-Медиа, 2012, с.40-113

3. Репин В.В., Елиферов В.Г. Процессный подход к управлению. Моделирование бизнес-процессов. – 7-е изд. М.: РИА «Стандарты и статистика», 2009. – 408 с.



УДК 544.421.42:536.755

Сафонов И.А., Корнеев А.А., Корнеев А.Е., Бухарин И.И., Макарова Е.А.

**ЯВЛЕНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ МАГНЕТИТА НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ТРЕЩИН В УСЛОВИЯХ ВОДЫ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ**

**Сафонов Иван Александрович**, к.х.н., заведующий лабораторией коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ», доцент кафедры МЗМ НИТУ «МИСиС»;

**Корнеев Антон Алексеевич**, заведующий лабораторией рентгеновского анализа и электронной микроскопии Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ»;

**Корнеев Алексеевич Евгеньевич**, заведующий отделом физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

**Бухарин Игорь Игоревич**, младший научный сотрудник Лаборатории коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ»;

**Макарова Екатерина Александровна**, младший научный сотрудник Лаборатории коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ». АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Москва, РФ, ул. Шарикоподшипниковская, 4, 115088

*В данной работе рассматривается явление роста кристаллов магнетита на внутренней поверхности коррозионных трещин в условиях воды высоких параметров. Предлагается использовать это явление для решения проблемы оценки длительности развития трещин в оборудовании АЭС. Целью исследований является создание методики для определения времени развития дефекта. Проведены испытания имитаторов трещин в условиях, соответствующих работе парогенератора АЭС. На основе результатов испытаний построен график зависимости роста кристаллов магнетита от времени для условий эксплуатации холодного коллектора парогенератора ВВЭР-1000. Результаты исследований позволяют оценивать время зарождения образовавшейся трещины по размеру кристаллов.*

**Ключевые слова:** кристаллы магнетита, коррозионное растрескивание, трещина, сварной шов №111, парогенератор ПГВ-1000.

**PHENOMENON OF MAGNETITE CRYSTALS GROWTH ON THE INNER SURFACE OF CORROSION CRACKS IN HIGH PARAMETERS WATER**

Safonov I.A., Korneev A.E., Korneev A.A., Bukharin I.I., Makarova E.A.

JSC "NPO" CNIITMASH", Moscow, Russian Federation

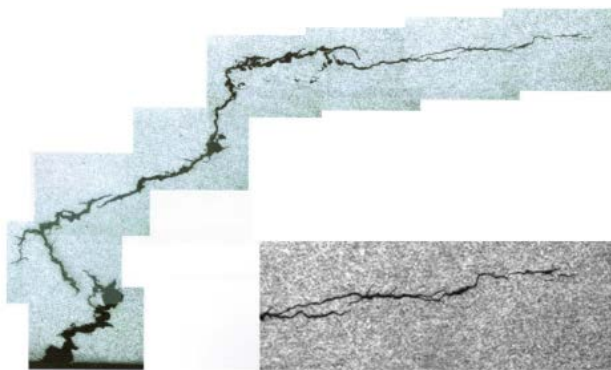
*In this paper, the phenomenon of the magnetite crystals growth on the inner surface of corrosion cracks under conditions of high-temperature water is considered. It is proposed to use this phenomenon to solve the problem of estimating the duration of crack development in nuclear power plant equipment. The aim of the research is to create a methodology for determining the time of defect development. Tests of cracks simulators under the conditions corresponding to the work of the steam generator of nuclear power plants have been carried out. Based on the test results, a graph of the dependence of the growth of magnetite crystals on time for the operating conditions of the cold collector of the VVER-1000 steam generator is constructed. The results of the investigations make it possible to estimate the time of nucleation of the formed crack according to the size of the crystals.*

**Keywords:** crystals of magnetite, corrosion cracking, crack, welded seam number 111, steam generator PGV-1000.

**1. Проблемы, цели, исследуемые материалы**

В 1998 году в 5-ом блоке Нововоронежской АЭС впервые обозначилась так называемая «проблема 111-го шва» коррозионные трещины на месте приварки коллектора к парогенератору, позже обнаруженные на многих других парогенераторах (рис.1).

Многочисленные исследования реальных трещин в оборудовании АЭС [1,2,3] показали, что в условиях эксплуатации в водяном теплоносителе на внутренней поверхности растущих трещин происходит образование практически идеальных кристаллов магнетита – оксида железа типа  $Fe_3O_4$  (рис. 2).



**Рисунок 1 – Примеры дефектов (трещин) в сварном шве 111 (Балаковская АЭС)**

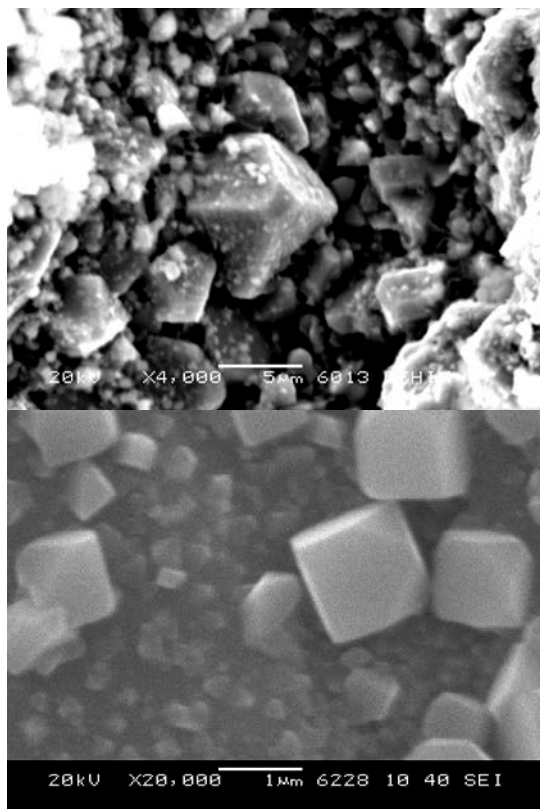


Рисунок 2 – Кристаллы магнетита на внутренней поверхности растущих трещин в сварном шве 111

Стандартной процедурой при обнаружении трещины в элементах оборудования АЭС является формирование комиссии, основными задачами которой является определение причин разрушения и обоснование безопасности дальнейшей эксплуатации блока АЭС после ремонта. При этом длительность развития дефектов по данным металлографии может быть оценена только качественно.

Актуальность этого вопроса была несколько снижена в 2015-2016 гг. в виду реализации компенсирующих и корректирующих мероприятий на оборудовании АЭС: в результате замены конденсаторов, изменения графика продувок парогенераторов и других действий, повреждаемость 111 шва резко снизилась. Однако в 2017-2018 гг. был совершён ряд ключевых мероприятий, увеличивающих риск и тяжесть последствий повреждаемости оборудования: ввод в эксплуатацию блока мощностью 1200 МВт (увеличение на 20%), и перевод АЭС на полугодовой топливный режим (соответственно возможность проверки целостности шва уменьшается в 1,5 раза).

Мы предлагаем в качестве индикаторов времени, прошедшего с момента образования трещины, использовать кристаллы магнетита, размер которых должен находится в зависимости от времени развития трещины. Сложность процессов формирования кристаллов оксидов затрудняет расчёты зависимости их размеров от времени путем компьютерного моделирования, поэтому эксперимент в лабораторных условиях становится

предпочтительным методом построения кривой зависимости размера кристаллов от времени.

Была поставлена цель: оценить возможность использования размеров кристаллов магнетита для определения времени зарождения и развития трещины.

В качестве исследуемого материала была выбрана сталь 10ГН2МФА – основной конструкционный материал при изготовлении парогенераторов, компенсаторов давления, коллекторов, сосудов давления атомных энергетических установок (АЭУ) [4].

В ходе выполнения работы обозначились следующие задачи:

- 1) изготовление образцов модельных трещин;
- 2) автоклавные испытания имитаторов трещин;
- 3) исследование поверхности модельных трещин методом электронной микроскопии.

Для имитации трещины формировалась клинообразная щель из двух пластин стали, стянутых болтами, прокладкой слюды. Образцы выдерживались в автоклавах при температуре 280 ° и давлении 65 атм с общей экспозицией 9000 ч [5]. В качестве среды использовался двойной дистиллят.

Измеряя средний размер кристаллов магнетита, образовавшихся на внутренней поверхности клинообразной щели, была получена зависимость среднего размера кристаллов магнетита от времени. Данная зависимость позволяет определять время развития трещин с точностью до 3-4 недель.

#### Список использованной литературы

1. Овчинников И.И. Исследование поведения оболочечных конструкций, эксплуатирующихся в средах, вызывающих коррозионное растрескивание. // Интернет-журнал «Науковедение» – 2012. – № 4. – С. 1-30.
2. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии: Справочник рабочего / Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева А.П., и др. – М.: Недра, 1985.
3. Меры по обеспечению надёжности сварного соединения коллектора I контура с корпусом парогенератора АЭС с ВВЭР-1000 / С.А. Харченко, Н.Б. Трунов, Н.Ф. Коротаев и др. // Теплоэнергетика – 2011. – № 3. – стр. 27-32.
4. Влияние воды высоких параметров на склонность стали 10ГН2МФА к замедленному деформационному коррозионному растрескиванию / Драгунов Ю.Г., Зубченко А.С., Харина И.Л. и др. // Машиностроение и инженерное образование – 2007. – № 4. – С. 35-40.
5. Прогнозирование склонности стали 10ГН2МФА к замедленному деформационному коррозионному растрескиванию в высокотемпературной воде / Казанцев А.Г., Зубченко А.С., Харина И.Л. и др. // Вестник МГТУ им. Носова Г.И. – 2009. – № 1. – С. 58-64.

УДК 620.193.4

Моисеева Н.А., Василенко О.А.

**ВЫБОР МАТЕРИАЛА ТРУБОПРОВОДА С УЧЁТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД****Моисеева Надежда Анатольевна**, бакалавр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: [nadya5mo@bk.ru](mailto:nadya5mo@bk.ru);**Василенко Оксана Анатольевна**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: [4428569@mail.ru](mailto:4428569@mail.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. д. 9  
 В работе проведён анализ и возможность применения метода комплексной оценки свойств конструкционного материала при его подборе на примере конкретной судовой трубопроводной системы пожаротушения плавающего средства заборной морской водой.

**Ключевые слова:** метод комплексной оценки, коррозионная стойкость, трубопровод, алгоритм.

**SELECTION OF PIPELINE MATERIAL TAKING INTO ACCOUNT THE INFLUENCE OF AGGRESSIVE MEDIA**Moiseeva Nadezhda, bakalavr of innovative materials and corrosion protection, e-mail: [nadya5mo@bk.ru](mailto:nadya5mo@bk.ru);

D.I.MendelevUniversity of Chemical Technology., 125047, Moscow, Miusskaya PL. 9

Vasilenko Oksana, Ph. D., associate Professor of innovative materials and corrosion protection, e-mail: [4428569@mail.ru](mailto:4428569@mail.ru);

D.I.MendelevUniversity of Chemical Technology., 125047, Moscow, Miusskaya PL. 9

The analysis and possibility of applying the method of complex evaluation of the properties of the structural material during its selection by the example of a specific ship's pipeline fire extinguishing system for floating equipment with seawater are analyzed.

**Key words:** method of integrated assessment, corrosion resistance, pipeline, algorithm.

Трубопроводы осуществляют транспортирование веществ различной природы и состава на расстояния, начиная между ближайшими аппаратами на производстве, до расстояний в несколько тысяч километров. Они используются в системах городского, промышленного водоснабжения, в химической, нефтеперерабатывающей и фармацевтической промышленности, в авиа-, атомной и ракетно-космической технике и др. На стоимость трубопроводов приходится около четверти стоимости всего оборудования предприятия, а стоимость монтажа трубопроводов от всего объёма монтажных работ составляет более половины.

Основной проблемой при добыче, транспортировке и переработки отраслевой продукции служит отказ или разрушение трубопроводов по причине коррозии. Коррозионные и механические воздействия являются главными факторами, нарушающими их работу. Опасность коррозии и выхода из строя трубопроводов заключает в себе не только экономические потери предприятий, но и широкомасштабные ущербы окружающей среде, животным и людям, потери природных ресурсов.

Первый шаг в комплексной защите труб от коррозии является выбор материала, из которого будет изготовлена труба. Это обеспечивает безопасность работы объекта, надёжность и экономически оправданный период эксплуатации. Существует, так называемая, прибавка на коррозию, которая добавляется к расчётным размерам конструкции, но она не всегда даёт желаемую защиту [1].

Многообразие условий эксплуатации трубопроводных систем усложняет расчёт конкретных систем. Прежде всего эти трудности связаны с низкой информативностью (а иногда и полным отсутствием

информации) по эксплуатационным свойствам материалов, в частности - по коррозионной стойкости. Поэтому, нет единого правила подбора материала для конкретных условий эксплуатации, так как совокупность всех факторов влияет по-разному на один и тот же материал, как и каждый фактор по отдельности [2, 3].

В работе проведён анализ и возможность применения метода комплексной оценки свойств конструкционного материала при его подборе на примере конкретной судовой трубопроводной системы пожаротушения плавающего средства заборной морской водой.

Алгоритм метода комплексной оценки свойств конструкционного материала приведён на схеме [4].

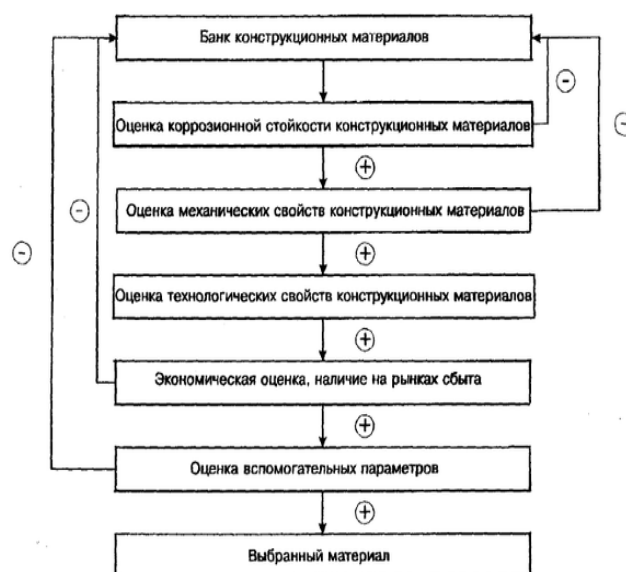


Рис. 1. Алгоритм подбора конструкционных материалов

На первом этапе были собраны сведения о коррозионной стойкости 19 материалов в морской среде. Учитывая особенности каждого материала были выбраны несколько позиций,

соответствующих требованиям коррозионной стойкости в морской воде (представлены в таблице) [4,5]:

**Таблица 1. Скорости коррозии материалов в морской воде**

Материал	Класс	Химический состав	Скорость коррозии, мм/год
Ст3сп	Сталь конструкционная углеродистая обыкновенного качества	Fe 97; C 0,14-0,22; Si 0,15-0,3; Mn 0,4-0,65; S до 0,05; P до 0,04; Ni до 0,3; Cr до 0,3; Cu до 0,3; N до 0,008; As до 0,08	0,5935
Ст10	Сталь конструкционная углеродистая качественная	Fe 98; C 0,07-0,14; Si 0,17-0,37; Mn 0,35-0,65; S до 0,04; P до 0,035; Ni до 0,25; Cr до 0,15; Cu до 0,25; As до 0,08	0,0715
AISI 316L (03X17H14M2)	Сталь коррозионно-стойкая обыкновенная	Fe 61; C до 0,03; Si до 0,75; Mn до 2; S до 0,03; P до 0,045; Ni 10-14; Cr 16-18; Mo 2-3	0,0076
M3	Медь	Cu+Ag 99,5; Fe до 0,05; Ni до 0,2; S до 0,01; As до 0,01; Pb до 0,05; O до 0,08; Sb до 0,05; Bi до 0,003; Sn до 0,05	0,05
MHЖМц11-1,1-0,6	Медно-никелевый сплав типа мельхиор	Cu 64,4-70; C до 0,05; Si до 0,15; Mn до 0,6; S до 0,01; P до 0,01; Ni+Co 10-12; Fe до 1,1; Zn до 0,5; Pb до 0,05	0,03
MHЖ5-1	Медно-никелевый сплав	Cu 90,6-93,7; C до 0,03; Si до 0,15; Mn 0,3-0,8; S до 0,01; P до 0,04; Ni+Co 5-6,5; As до 0,01; Fe 1-1,4; Zn до 0,5; Sb до 0,005; Pb до 0,005; Bi до 0,002; Sn до 0,1	0,02
ЛОМш70-2-0,05	Латунь сложнoleгированная, обрабатываемая давлением	Cu 69-71; Zn 27,44-29,9; P до 0,01; As 0,025-0,06; Sb до 0,005; Pb до 0,07; Bi до 0,002; Sn до 2	до 0,007
БрАЖМц10-3-1,5	Бронза безоловянная, обрабатываемая давлением	Cu 83-88; Al 9-11; Fe 2-4; Mn 1-2; As до 0,01; Sb до 0,002; Sn до 0,1; Si до 0,1; Ni до 0,5; Pb до 0,03; P до 0,1; Zn до 0,5	0,0097
ПЭ100	Полиэтилен низкого давления (ПНД) SDR 13,6	непластифицированный полиэтилен	не растворяется

Все эти материалы пригодны для эксплуатации в качестве трубопровода перекачки морской воды и с точки зрения механической прочности (этап второй) [4].

На третьем этапе была проведена оценка технологических свойств выбранных конструкционных материалов [6].

Лучшим показателем «долговечность – цена» с учётом эксплуатации на долгий срок обладают трубы из полиэтилена ПЭ100, латуни ЛОМш70-2-0,05, бронзы БрАЖМц10-3-1,5, стали Ст10 и нержавеющей стали AISI 316L (четвёртый этап).

Анализируя влияние дополнительных параметров на выбор конструкционного материала (этап 5) был выбран «победитель». Это сплав из бронзы БрАЖМц10-3-1,5. Именно ему отдают предпочтение при изготовлении систем пожаротушения с забором морской воды на плавающих средствах, что даёт возможность говорить о возможности применения метода комплексной оценки свойств конструкционного материала при его выборе в качестве основного материала конкретной работающей системы.

#### Список использованной литературы

1. Жуков А. П., Абрашов А. А., Мазурова Д. В., Ваграмян Т. А. *Материаловедение: учеб. пособие/ Жуков А. П., Абрашов А. А., Мазурова Д. В., Ваграмян Т. А., М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011.-138 с.*
2. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. *Комплексный подход к выбору материалов эксплуатируемых в условия коррозионных сред // Коррозия: материалы, защита. 2009. №5. С. 17-20.*
3. Жуков А. П., Каграманов Г. Г. *Методические указания по подбору конструкционных материалов при проектировании. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986. – 48 с.*
4. Жуков А. П. *Основы материаловедения. Часть 1. Металловедение: Учебное пособие / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М.: 1999. - 155с.*
5. В. Карпов, Ю. Ковальчук, И. Ильин, О. Полтаруха. *Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во научных изданий КМК. 2007. 152 с.*
6. Фетисов Г. П., Карпман М. Г., Матюнин В. М., Гаврилюк В. С., Соколов В. С., Соколова Н. Х., Тутатчикова Л. В., Спирихин И. П., Гольцов В., А. *Материаловедение и технология металлов [Текст] : Учебник для вузов / Г.П. Фетисов , М.Г. Карпман , В.М. Матюнин ; Ред. Г.П. Фетисов, 2001. - 638 с.*

УДК 621.793

Попов В.А., Вершинина Е.В., Ковальчук М.Н., Попова Е.В.

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

**Попов Владимир Алексеевич**, д.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры металловедения цветных металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

**Вершинина Екатерина Владимировна**, к.т.н. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 e-mail:kaver@yandex.ru

**Ковальчук Марина Николаевна**, ведущий технолог, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г.Черноголовка, Московская область, Россия

**Попова Екатерина Владимировна**, студентка 2 курса, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации, Россия

*Нанесение качественных нанокomпозиционных покрытий с металлической матрицей является сложной технологической задачей, требующей квалифицированных исследований. Нанокomпозиционные покрытия позволяют значительно повысить износостойкость рабочей поверхности изделий при снижении общего количества исходного материала. Авторы предлагают практический способ нанесения покрытий на медной основе с нанодIAMазными упрочняющими частицами, отличительной особенностью которых является присутствие алмазных частиц в неагломерированном состоянии в композите.*

**Ключевые слова:** нанокomпозиты с металлической матрицей, нанодIAMазы, механическое легирование, фрикционное плакирование.

## DEVELOPMENT OF DEPOSITION OF NANOCOMPOSITE COATING MATERIAL

Popov V.A., Verшинina E.V.\*, Kovalchuk M.N.\*\*, Popova E.V.\*\*\*

The National Science and Technology University «MISIS»

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

\*\*The Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia

\*\*\* The Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education I.M.Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation

*The application of high-quality metal matrix nanocomposite coatings is a complicated technological task requiring skilled research. Nanocomposite coatings can significantly increase the wear resistance of the working surface of products with a substantial reduction of the total amount of the base material. The authors propose a practical method for depositing copper-based coatings with nanodiamond reinforcing particles, the distinguishing feature of which is the presence of diamond particles in the non-agglomerated state in the composite.*

**Keywords:** metal matrix nanocomposites, nanodiamonds, mechanical alloying, friction cladding.

### Введение

Создание новых материалов с заданными исходными свойствами - одно из перспективных направлений развития науки и техники. Современная промышленность постоянно формирует запрос на новые материалы, обладающие свойствами, которые отсутствуют или слабо выражены в стандартных промышленных металлах, сплавах, полимерах и т. п. Композиты на металлической основе, упрочненные нанодIAMазными частицами, - пример многообещающего практического решения задачи разработки новых материалов для повышения износостойкости рабочих поверхностей деталей [1].

Одним из существенных недостатков композиционных покрытий с нанодIAMазными частицами является присутствие последних в агломерированном состоянии, что негативно сказывается на прочностных свойствах всего покрытия. При исходном размере алмазной частицы 4-6 нм, размер агломерированного комплекса может достигать сотен микрометров. Воздействие внешней и особенно циклической нагрузки на покрытие с агломерированными частицами ведет к разделению

последних и, как итог, к разрушению всего композиционного комплекса.

В настоящих тезисах приводятся результаты разработки технологии получения композиционных материалов на медной основе с упрочняющими алмазными частицами, находящимися в неагломерированном состоянии.

Методика проведения исследований и применяемое оборудование

Исходными материалами являлись порошки меди с размером частиц до 100 мкм и нанодIAMазы, содержание которых равнялось 20%. В качестве основного технологического приема авторы использовали метод механического легирования [2, 3], который позволяет достигнуть неагломерированного состояния нанодIAMазных частиц в металлической матрице. Обработку исходной смеси проводили в планетарной мельнице марки Retsch PM400 в атмосфере аргона без применения поверхностно-активных веществ в герметически закрытых барабанах объемом 500 мл. Мелющими телами являлись шары из хромистой стали диаметром 12 мм. Отношение массы шаров к массе обрабатываемого материала составляло 7:1. После двух минут обработки мельницу

останавливали для охлаждения барабанов на 2 мин. Время охлаждения не учитывалось в общем времени обработки, которое составило 8 часов. Средний размер полученных композиционных гранул равнялся 50 мкм. Гранулы были скомпактированы при температуре 400 °С в заготовки в виде колец диаметром 50 мм.

Подготовленный наноконпозиционный материал наносили на рабочую поверхность изделия в качестве покрытия с использованием метода фрикционного плакирования. Последний является одним из эффективных комбинированных методов упрочнения и защиты поверхности металлических изделий и подробно описан в работах [4, 5].

Исследование структуры сформировавшегося покрытия проводили при помощи оптического микроскопа Axiovert 200M MAT (Carl Zeiss, Германия) и двулучевого растрового электронного микроскопа Helios Nanolab 600i.

### Результаты и их обсуждение

Исследование и анализ способа получения композитов с неагломерированными нанодIAMAZНЫМИ упрочняющими частицами методом механического легирования выявили следующее. При размоле с использованием мелющих тел одновременно происходят процессы дробления исходных частиц и сварки или формирования композиционной частицы за счет пластической деформации металлической основы и «вдавливания» в нее твердой алмазной частицы. В процессе размола происходит дезинтегрирование исходных алмазных конгломератов, и переход последних в неагломерированное состояние. Поперечное сечение гранулы на металлической основе с неагломерированными алмазными наночастицами приводится на рисунке 1.

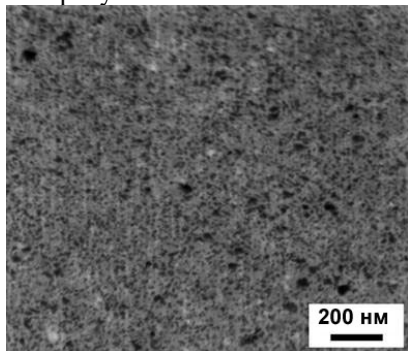


Рис. 1. Равномерное распределение неагломерированных нанодIAMAZНЫХ частиц в медной матрице

При анализе формирования покрывного слоя методом фрикционного плакирования были получены следующие результаты. Заготовки фиксировали в специальном вращающемся держателе, что обеспечивало равномерный съем композиционного материала металлическими щетками и перенос его на обрабатываемую поверхность. Исследование поверхности колец из различных вариантов композиционных покрытий показывает, что щетки снимают незначительный слой (до 10-20 мкм) материала, во много раз меньший размера гранулы. Это говорит о том, что при фрикционном плакировании происходит дополнительное дробление составляющих композиционного материала, что, в свою очередь, гарантирует равномерное распределение

упрочняющих частиц в материале покрытия. Вид поперечного сечения покрытия из композита «медь+20% нанодIAMAZЗОВ» с неагломерированными алмазными частицами на стальной рабочей поверхности представлено на рисунке 2. Значения микротвердости готового покрытия приводятся в таблице 1.

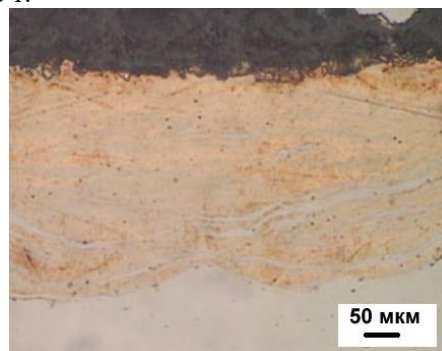


Рис. 2. Поперечное сечение наноконпозиционного покрытия «медь+20% нанодIAMAZЗОВ»

Таблица 1. Микротвердость медных композиционных покрытий, нанесенных на стальную поверхность методом фрикционного плакирования

Материал	Микротвердость, HV 0,1
Cu – 20% НА	610 ± 100
Латунь Л62 + 10% НА	540 ± 65

### Заключение

Показана возможность получения покрытий из металломатричных композитов с медной матрицей и неагломерированными нанодIAMAZНЫМИ упрочняющими частицами. Достигнутые в ходе экспериментов результаты позволят продолжить исследования в данном направлении с целью разработки износостойчивых композиционных покрытий на рабочих поверхностях изделий.

Авторы благодарны А.Просвирякову, М.Преснякову и Л.Белевскому за оказанную при исследованиях помощь.

1. Popov, V.A. Metal matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles / V.A.Popov // In: Xiaoying Wang (Ed.) "Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications" / V.A.Popov - Nova Science Publishers, New York. -2013. - P. 369-401.
2. Benjamin, J.S. The Mechanism of mechanical alloying / J.S. Benjamin, T.E.Volin // Met. Trans. - 1974. - V. 5. - No 8. - P. 1929 - 1934.
3. Popov, V.A. Application of nanodiamonds for "in-situ" synthesis of TiC reinforcing nanoparticles inside aluminium matrix during mechanical alloying / V.A.Popov, E.V.Shelekhov, A.S.Prosviryakov, M.Y.Presniakov, B.R.Senatulina, A.D.Kotov, M.G.Khomutov, I.I.Khodos // Diamond and Related Materials. – V. 75. - 2017. - P. 6-11.
4. Белевский, Л.С. Нанесение защитных металлических покрытий механическим способом / Л.С.Белевский // Защита металлов. - 1988. - Т. 24. - № 2. - С. 323-325.
5. Belevskiy, L. Enhancement of Reliability of Machines and Materials by Friction Plating / L.Belevskiy, V.Popov, S.Tulupov [et al.] // Advanced Materials Research. - V. 59. - 2009. - P. 46-50.

УДК 629.7.023.222

Ветрова О.Б.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ

**Ветрова Ольга Борисовна**, к.х.н., доцент, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, [patent@muctr.ru](mailto:patent@muctr.ru).

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125047 Москва, Миусская пл, д.9.

*Развитие страны определяется эффективностью работы предприятий и организаций, которые должны не просто выживать в сложных условиях, а проводить активную стратегию преобразований. Инновации в области технологии защитных и декоративных покрытий металла создают необходимый уровень конкуренции на отечественном лакокрасочных покрытий.*

*В настоящей работе проведен анализ современных технологий покрытий. изучены сильные и слабые стороны различных технологий покрытий.*

**Ключевые слова:** Технологии покрытий, защита от коррозии, металлические, неметаллические (керамические), полимерные покрытия, электрохимические технологии.

## MODERN COATING TECHNOLOGIES

Vetrova Olga Borisovna,

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

In this paper, an analysis of modern coating technologies is carried out. The strengths and weaknesses of various coating technologies have been studied.

**Keywords:** Coating technologies, corrosion protection, metal, non-metallic (ceramic), polymer coatings, electrochemical technologies.

Инновационное развитие экономики страны отнесено к числу высших приоритетов государственной политики Российской Федерации. Определяемый стратегией модернизации последовательный переход российской экономики на инновационную модель развития инициирует решение проблемы стратегического обеспечения устойчивой и долгосрочной динамики инновационных процессов.

Однако, на сегодняшний день отсутствуют необходимый уровень конкуренции на отечественном инновационном рынке и осознание предпринимателями значимости инноваций в создании конкурентных преимуществ, а также адекватного правового поля, регулирующего отношения в сфере инноваций. Кроме того, генерация знаний происходит в государственной сфере, применение этих знаний или внедрение полученных научно-технических результатов находится в коммерческой области.

Металл был и остается главным конструкционным материалом индустрии – от средств производства до потребительских товаров. Причем в первоочередные потребительские свойства товара входит его внешний вид и долговечность. Ржавчина способна убить эти качества за считанные месяцы и дни, поэтому возможно важнее не качество самого изделия, а качество его покрытия.

Попробую разобраться только с основными технологиями нанесения покрытий для защиты металла от коррозии, перспективами старых методов и успехами новых.

Для защиты металлов и прежде всего – защиты от коррозии стали применяется три группы покрытий:

- металлические;
- неметаллические (керамические);
- полимерные.

Особо высокие результаты, например, в автопромышленности, достигаются применением многослойных комбинированных покрытий стального проката

*Эффективная защита черного металла (т.е. резкое снижение скорости коррозии) достигается тремя методами:*

- изменением самого металла и его оксидной пленки (например, состава металла до нержавеющей и т.п. сталей),
- применением защитных металлических покрытий (цинкование и т.д.);
- применением защитных неметаллических покрытий (полимерных и т.п.).

*Безусловно, эффективна комбинация разных методов, например, формирование многослойных покрытий металла. Все это относится к широко распространенным условиям эксплуатации металлических изделий в условиях нашего климата [1].*

**Электрохимические технологии нанесения покрытий**

Этот метод позволяет защищать материал нанесением только металлических покрытий из чистых металлов и (реже) – отдельных сплавов.

Преимущество метода в том, что он хорошо технологически отработан и универсален для нанесения почти всех металлов (и ряда сплавов) на электропроводящую основу. Составом электролита и режимом работы (температура, ток) можно легко регулировать как свойства, так и толщину покрытия. Качество покрытия (сплошность и т.д.) при строгом соблюдении технологии высокое [1].

Общим недостатком всех электрохимических методов является дополнительный процесс качественной очистки поверхности металла до нанесения покрытия. Другим недостатком этой технологии часто является ее экологическая вредность (от средней до высокой), зависящая от химреактивов очистки, электролита, отходов процесса. Особо токсичны и опасны технологии кадмирования, свинцевания, электролиты хромирования, золочения и серебрения. Поиск более безопасных реагентов дает малые результаты – на Западе под давлением ужесточающихся экологических требований производство всех видов электролитических покрытий медленно, но неуклонно сокращается.

#### **«Горячий» способ нанесения покрытий**

«Горячим» способом – погружением металла в расплав – как правило, наносятся покрытия цинка, олова, алюминия и ряда сплавов (и малого ряда керамических эмалей). Защищаются от коррозии этими методами в основном сталь [2]. Так как набор подходящих для этого метода расплавов весьма ограничен, то на универсальность метод не претендует.

Преимущество его – высочайшая производительность. Покрытие, толщиной до долей миллиметра, формируется за считанные секунды. Поэтому комплекс оборудования для покрытий из расплавов хорошо вписывается в современные непрерывные технологические линии.

Недостатком метода является не слишком высокая равномерность покрытия. При цинковании деталей погружением толщина слоя на отдельных участках из-за наплывов колеблется от номинала в 5-50 мкм до 0,2 мм и более. Методов четкого регулирования толщины покрытия и его качества для этого метода в принципе нет. Однако для рулонного листового проката обработка и стабилизация режима нанесения обеспечивает весьма высокое качество покрытия.

Горячеоцинкованная сталь (лист, трубы и детали) является наиболее массовой продукцией мировой металлургии, защищенной от коррозии.

Российские предприятия чаще выпускают оцинковку по российскому ГОСТу (толщиной от 0,5 до 2,5 мм) на базе х/к рулонов. Европейские и американские стандарты шире и включают тонкую оцинкованную полосу (толщиной менее 0,4 мм), тонкие покрытия (до 10 мкм) и цинкование г/к листа.

Недостатком применения готового оцинкованного проката является незащищенность отрезных кромок, отверстий, сварочных швов и т.д. Полная защита возможна при горячем цинковании

готовых металлоконструкций и деталей. Технология полного цинкования конструкций не является непрерывной, но более производительна, чем электролитическая. Качество обеспечивается полным соблюдением технологии процесса (начиная от очистки детали), и весьма высоко.

#### **Ионное (вакуумно-плазменное) нанесение металлических и прочих покрытий**

Нанесение декоративно-защитных покрытий с помощью вакуумных ионно-плазменных (вакуумно-дугового и магнетронного) методов напыления находит широкое распространение благодаря экологической чистоте производства и высокому качеству получаемых декоративно-защитных плёнок [3].

С помощью вакуумных методов нанесения защитно-декоративных покрытий возможно формировать плёнки из различных металлов и их соединений: титана, циркония, алюминия, серебра, хрома, никеля, ниобия, тантала, нержавеющей стали, нитрида титана ( $TiNx$ ), нитрида циркония ( $ZrNx$ ), оксида титана ( $TiOx$ ), оксида циркония ( $ZrOx$ ), оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), оксикарида титана ( $TiC_xO_y$ ), оксикарида циркония ( $ZrC_xO_y$ ), карбонитрида титана ( $Ti_xNyC_z$ ), карбонитрида циркония ( $Zr_xNyC_z$ ) и т.д.

Путём применения различного сочетания реактивных газов (азота, ацетилена, кислорода, углекислого газа) можно получить практически любой цветовой оттенок.

Декоративно-защитные покрытия наносятся вакуумными методами на изделия из меди, латуни, мельхиора, нейзильбера, стали, алюминиевых сплавов, томпака, пластмасс, стекла, керамики, и т.д. Для исправления недостатков шероховатости и фактуры поверхности заготовок, получения требуемых механических и коррозионных свойств поверхности изделий необходимо наносить на некоторые материалы дополнительно барьерные (запирающие) слои. В качестве барьерных слоёв применяются гальванические (хром, медь-хром), лакокрасочные материалы (например, при напылении на пластмассы). Иногда на декоративные покрытия наносятся защитные плёнки (например, лаковые при напылении на пластик).

Качество декоративно-защитных покрытий целиком и полностью определяется качеством поверхности заготовок (шероховатость, фактура и т. д.), качеством подготовки поверхности заготовок (наличие загрязнений, наличие окисных плёнок, степенью активации поверхности ионным травлением), культурой производства.

Недостатком вакуумного ионно-плазменного напыления является то, что не допускается последующая механическая обработка деталей, их пайка, сварка.

#### **Полимерные (лакокрасочные) покрытия**

Полимерные покрытия в настоящее время являются достаточно популярным лакокрасочным материалом. В лакокрасочной промышленности они появились сравнительно давно. Однако, настоящим прорывом в данной области было создание



порошковых полимеров, которые отличаются своим необычайным качеством покрытия и долговечностью [4]. Данные покрытия, в сравнении с остальными синтетическими полимерами, являются более молодыми на рынке лакокрасочной продукции.

На сегодняшний день порошковые полимерные покрытия в силу своих уникальных свойств применяются практически в каждой сфере человеческой деятельности. Особенно популярными они являются при окрашивании различных металлических поверхностей, в том числе металлочерепицы, лодок, а также автомобилей. Такая популярность обусловлена высокими защитными свойствами полимерного покрытия, которым покрытия обязаны своими составляющими компонентами. Практически все составы полимерных покрытий содержат в себе основное связующее вещество, которое состоит из основы и отвердителя.

Полимерные покрытия имеют свои особенности во время их нанесения, в связи с которыми они не просто покрывают поверхность, а проникают в нее, т.е. связываются с поверхностью, особенно с металлической, на молекулярном уровне;

Полимерное покрытие устойчиво к воздействию влажной среды, ультрафиолета, к высоким температурам, к агрессивной щелочной среде, а также к любым химикатам, в том числе и растворителям. Для окрашивания металлических изделий необходимо специальное оборудование-краскопульт. Его особенность заключается в том, что он не только выступает пульверизатором, но и заряжает порошок электричеством. Таким образом, бак краскопульта подключается к положительному заряду, тогда, как изделие, на которое наносится краска, имеет отрицательный заряд. Это обеспечивает появление магнитной индукции при столкновении краски с поверхностью. Данная магнитная индукция чем-то схожа с той, которая возникает при замыкании электрода в дуговой сварке. Именно благодаря этому и происходит соединение молекул краски и окрашиваемой поверхности.

Недостатками полимерных (лакокрасочных) покрытий является высокая стоимость покрытия, проблематичность удаление покрытия, отсутствие возможности самостоятельного нанесения покрытия. полимерные покрытия подходят только для металлических поверхностей. Кроме этого со временем происходит старение лакокрасочных покрытий, что приводит к возникновению дефектов пленки и соответственно увеличивает проницаемость агрессивной среды. Этот недостаток

отсутствует в модифицированных лакокрасочных покрытиях, которые используются для защиты изделий от атмосферных влияний, химических реагентов, растворителей, моющих средств, горючих и смазочных материалов, биологических факторов, для придания поверхности антистатических свойств, препятствующих накоплению на ней электрических зарядов, создания на поверхности изделия электропроводящего слоя перед металлизацией гальваническим способом, повышения твердости и износостойкости полимерных изделий, стабилизации прочностных свойств пластиков, временной защиты изделий при транспортировке и хранении [5]. Покрытия используют также для стабилизации исходных свойств полимерных материалов и для получения изделий с требуемыми декоративными свойствами. Декоративные покрытия предназначены для выравнивания поверхности и заделки в ней изъянов, пор, текстуры наполнителя и повреждений, придания поверхности блеска и цвета, создания однотонного покрытия у изделий, собранных из различных деталей.

Таким образом выбор остается за потребителем какие разработанные виды технологий подходят конкретным потребностям, исходя из перечисленных основных видов и характеристик нанесения защитно-декоративных покрытий.

#### Список литературы

1. Рожков И.М., Бойков А.А., Ларионова И.А., Калинин О.И., Костюхин Ю.Ю. Комплексная оценка эффективности функционирования металлургического предприятия //Металлург –2016 –№10 –С. 11-17.
2. Васин В.А. Современные технологии покрытий // Металлургический бюллетень – 2003 –№7 – С.16-19.
3. Силаева А.А., Лукьянкова А.И., Макаров А.В., Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Лакокрасочные металлополимерные покрытия, полученные путем совместного осаждения меди, никеля и полимерного связующего на катоде // Успехи в химии и химической технологии–2016–том xxx–№10– С.88-89.
4. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П. Лакокрасочные покрытия для защиты металлических и полимерных композиционных материалов от старения, коррозии и биоповреждения. // Авиационные материалы и технологии – 2017 – № 5 – С.393-402.
5. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии –2012 – №3 – С. 10-15.

УДК 544.653: 620.193.

Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А.

## КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА НЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ НАВЕСНЫХ ФАСАДНЫХ СИСТЕМ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ

Волкова Ольга Владимировна – научный сотрудник;

Дуб Алексей Владимирович – д.т.н., профессор, профессор ;

Ракоч Александр Григорьевич – д.х.н., профессор, профессор кафедры;

Гладкова Александра Александровна – к.х.н., доцент кафедры, e-mail: [sascha-gladkova@yandex.ru](mailto:sascha-gladkova@yandex.ru);

Кафедра металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

119417 Москва, Ленинский проспект, 4

*Исследованы виды коррозии несущих конструкций навесных фасадных систем из алюминиевых сплавов после их функционирования на зданиях, расположенных в зоне береговой линии - 300 м от Японского моря (г. Владивосток). Разработан эффективный способ плазменно – электролитической обработки российского сплава АД31Т1, широко применяемого при изготовлении НФС. Покрытия, получаемые данным способом позволяют исключить коррозию этого сплава в средах, содержащих хлориды, в том числе при его контакте с коррозионностойкой сталью.*

**Ключевые слова:** коррозия, несущие конструкции навесных фасадных систем, алюминиевые сплавы, плазменно – электролитическая обработка.

## CORROSION AND PROTECTION OF SUPPORTING CONSTRUCTIONS FOR CURTAIN WALL SYSTEMS MADE OF ALUMINUM ALLOYS IN ENVIRONMENTS CONTAINING CHLORIDES

Volkova O.V., Dub A.V., Rakoch A.G., Gladkova A.A.

National University of Science and Technology 'MISiS', Moscow, Russia

**Keywords:** corrosion, supporting constructions for curtain wall systems, aluminum alloys, plasma electrolytic treatment.

В последние годы в ряде городов России широкое распространение получают энергосберегающие системы наружного утепления зданий. Подобный способ утепления уже около четверти века используется строительными фирмами Германии, Австрии, Финляндии, Югославии. Он предусматривает использование несущих металлических конструкций навесных фасадных систем (НФС), изготовленных из коррозионностойкой стали (X18H10), сталей с горячим цинковым покрытием и с каменноватным связующим на основе фенолформальдегидной смолы. Однако в последнее время все большее применение вследствие низкой удельной массы и достаточной прочности находят алюминиевые сплавы, в основном: 6063Т6, 6060Т5, АД31Т1. В связи с тем, что в фасадных системах используются тонкостенные детали, то локальная коррозия алюминиевых сплавов может привести к опасным повреждениям всей системы. Последнее особенно относится к навесным фасадным системам, функционирующим на зданиях, расположенных вблизи морского побережья. К сожалению, никто из исследователей не изучал коррозионную стойкость несущих конструкций навесных фасадных систем на зданиях, расположенных в приморской атмосфере, коррозионную агрессивность утеплителей, применяемых в навесных фасадных системах, и, не разрабатывал эффективные способы защиты конструкций из алюминиевых сплавов.

В связи с вышеизложенными основными целями работы являлось: 1) исследовать виды коррозионных

поражений после десятилетнего функционирования несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов: 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1, на зданиях, расположенных в зоне береговой линии - 300 м от моря (г. Владивосток); 2) выявить условия, при которых несущие конструкции фасадных систем из алюминиевых сплавов 6063Т6, 6060Т5, АД31Т1, находящихся на зданиях, расположенных в приморской атмосфере будут иметь достаточно высокую стойкость против локальных видов коррозии, что позволило бы их рекомендовать для надежной и длительной (значительно большей, чем 10 лет) эксплуатации.

Часть площади (около 50%) деталей несущих конструкций навесных фасадных систем из алюминиевых сплавов в условиях реальной эксплуатации находилась в контакте с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим.

Явно выраженные локальные повреждения образовались на границе раздела (в узкой зоне) сплава 6060Т5 с утеплителем - протекала межкристаллитная коррозия. Значительно интенсивней протекала коррозия несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов 6063Т6 и АД31Т1 вследствие наличия в них эффективных катодов  $\beta$  - (Fe,Si)Al [1]. При этом на поверхности несущих конструкций навесных фасадных систем из этих сплавов протекала, как питтинговая коррозия на большей части поверхности, межкристаллитная на участке сплавов, контактирующих с коррозионностойкой сталью (крепёжи), так и наиболее опасная расслаивающая

коррозия на границе раздела сплавов с утеплителем. Питтинги реализовались вокруг катодных включений и, объединившись, образовали видимые локальные коррозионные поражения (питтинги – язвы), которые исследователи часто принимают за единичный питтинг.

Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа и данными, полученными Синявским В. С. с сотрудниками [1], катодными включениями у сплавов 6063Т6 и АД31Т1 являются сегрегированные многочисленные частицы соединений, содержащие Fe, вероятно  $\beta$  (Fe,Si)Al и (Mn,Fe)Al, AlFeMnSi, а у сплава 6060Т5— вероятно Ti, Si. Наличие расслаивающей коррозии (рис.1), вероятно, обусловлено: 1) кристаллографической коррозионной анизотропией сплавов 6063Т6, АД31Т1; 2) наличием участка, где длительное время и при повышенной температуре в атмосфере сохраняется электролит. При этом образуется гальваническая пара: катод - под тонким слоем электролита, анод - под более толстым слоем электролита [2,3]. Следует отметить, что формальдегидная смола подкисляет водный раствор.

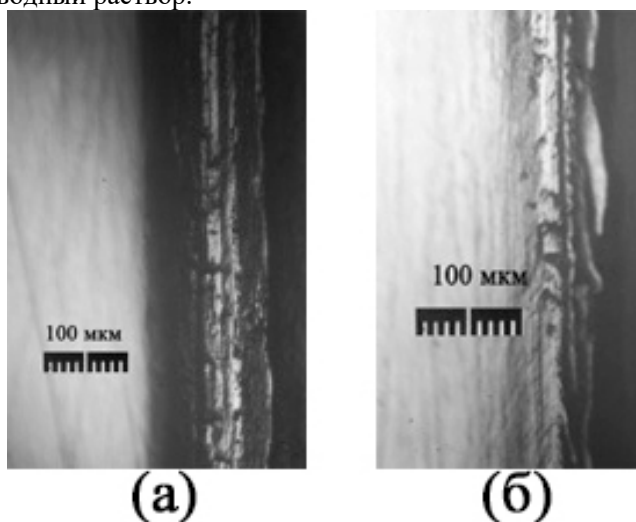


Рисунок 1 – Расслаивающая коррозия на границе раздела сплавов АД31Т1 (а), 6063Т6 (б) с каменноватным утеплителем, у которого связующим являлся фенолформальдегид

Гарантировать долговечную (например, до 50 лет) эксплуатацию в морской атмосфере несущих конструкций из сплавов 6063Т6, АД31Т1, находящихся в контакте в навесных фасадных системах с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид, вероятно, можно только после получения на их поверхности антикоррозионных диэлектрических покрытий. Особенно это актуально для разработанного в России дешевого сплава АД31Т1. Этот сплав, с повышенным содержанием железа, по сравнению со сплавами 6063Т6, 6060Т5, можно получать из алюминиевого лома, увеличив незначительно в нем концентрацию марганца.

С этой целью покрытия на образцах, вырезанных из несущих конструкций, изготовленных из сплава АД31Т1, получали способом плазменно – электролитической обработки (ПЭО) [3] при заданной плотности тока  $4 \text{ A/дм}^2$  в щелочном водном растворе,

содержащем 400 г/л технического жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Средняя скорость роста аморфного покрытия на основе  $\text{SiO}_2$  (рис.2, 3; таблица) на образцах (составляла приблизительно 4,1 мкм/мин до толщины приблизительно 50 мкм, и практически не изменялась при длительности проведения экспериментов в течение 165 суток (покрытия на образцы периодически наносили в течение 10 ч, а затем был перерыв – приблизительно 14 ч).

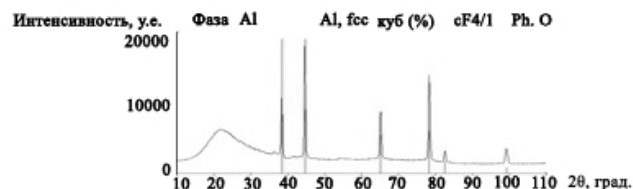


Рисунок 2 – Дифрактограмма покрытия, полученного способом ПЭО на сплаве АД31Т1

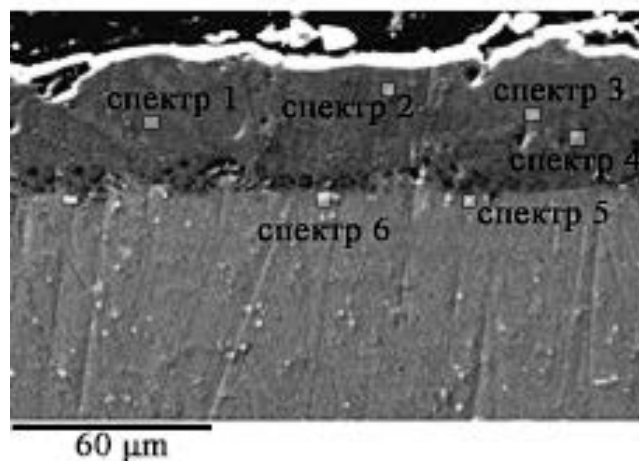


Рисунок 3 – Микрофотография поперечного шлифа сплава АД31Т1 с покрытием, полученным способом ПЭО

Затем она уменьшалась приблизительно до 3,7 мкм/мин при дальнейшем проведении экспериментов в течение 40 суток. Для стабилизации скорости роста покрытия (приблизительно до 4,1 мкм/мин) в электролит добавляли 40 г/л технического жидкого стекла (ТЖС) через 165 суток проведения экспериментов. В течение последующих 40 суток проведения экспериментов скорость роста покрытия –  $4,1 \pm 0,25$  мкм/мин.

Таблица. Распределение элементов по толщине покрытия и в слое сплава АД31Т1, прилегающего к нему

Спектры	Содержание (в масс. долях, %)					
	Al	Fe	Mg	Mn	Si	O
1	–	–	–	–	67,00	33,00
2	–	–	–	–	62,65	37,35
3	0,2	–	0,13	–	69,84	39,83
4	5,51	–	–	–	64,36	39,90
5	7,27	–	–	0,11	59,49	34,63
6	99,09	0,43	0,36	0,12	–	–

Примечание. Анализ элементного состава проведен в точках, отмеченных на рисунке 3.

Большая длительность работоспособности щелочного водного раствора, содержащего 400 г/л ТЖС обусловлена незначительным изменением средней скорости роста покрытия на образцах с уменьшением концентрации ТЖС от 400 до 340 г/л (таблица). Только при концентрации ТЖС 330 г/л средняя скорость роста покрытия уменьшилась не менее, чем на 11% при заданных плотностях тока. Полученные покрытия являются диэлектрическими с высоким напряжением пробоя. Например, при толщинах покрытия приблизительно 50; 60 мкм напряжения пробоя  $630 \pm 70$ ,  $710 \pm 60$  В соответственно. Антикоррозионную способность покрытий оценивали по следующей методике: 1) периодическое погружение образцов в 3% водный раствор на 10 мин; 2) промежуточные выдержки на воздухе - в течение 50 мин. Покрытия до толщины 35 мкм не обладают высокой антикоррозионной способностью. При периодическом погружении алюминиевого сплава АД31Т1 без покрытия и с покрытиями, толщина которых не превышала 35 мкм, в 3% водный раствор NaCl менее, чем через 56 суток на поверхности появлялись локальные очаги коррозии (питтинги). Вместе с тем при толщине покрытий 40 и более мкм, при аналогичных испытаниях, но в течение и 140 суток отсутствовали локальные очаги коррозии, в том числе, и при их контакте с коррозионнстойкой сталью. Средняя удельная масса образцов с покрытиями, толщина которых приблизительно 50

мкм, после коррозионных исследований и тщательных промывок практически не изменилась – находилась в разбросе ее отклонений от среднего значения ( $360 \pm 55$  мг/дм<sup>2</sup>).

Таким образом для надежного и длительного (значительно большего, чем 10<sup>н</sup> – летний срок) функционирования НФС на зданиях, расположенных вблизи береговой линии моря, в частности, Японского моря необходимо несущие конструкции изготавливать или из сплава 6060Т5, или, что более надежно, наносить на конструкции из алюминиевых сплавов антикоррозионные диэлектрические покрытия. Эффективным способом получения таких покрытий на несущих конструкциях, изготовленных из алюминиевых сплавов, в частности российского сплава АД31Т1, является их плазменно – электролитическая обработка в водном растворе, содержащем 400 г/л технического жидкого стекла.

#### Список литературы

1. Синявский В. С., Вольков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия . – 1986 г. – 368 с.
2. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия . – 1968 г. – 408 с.
3. Рабоч А. Г., Гладкова А. А., Дуб А. В. Плазменно – электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. – М. : Изд. Дом МИСиС. – 2017. – 160 с.

УДК 544.653.2 + 620.143

Карфидов Э.А., Никитина Е.В., Казаковцева Н.А., Майков М.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ МЕДИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ****Карфидов Эдуард Алексеевич**, инженер лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН. e-mail: karfused@mail.ru.**Никитина Евгения Валерьевна**, доцент, к.х.н., научный сотрудник лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, Академическая ул., д. 20. E-mail: neekeetina@mail.ru**Казаковцева Наталья Александровна**, инженер лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН.**Майков Михаил Александрович**, лаборант лаборатории радиохимии Института Высокотемпературной Электрохимии - ИВТЭ УрО РАН.

*Использование солевых расплавов в качестве электролита при селективном анодном растворении металлических материалов позволит исключить кислородную и водородную деполяризацию в водных растворах и позволит значительно интенсифицировать сам процесс растворения за счет высокой температуры. В данной работе была получена в солевых расплавленных электролитах развитая структура на металлических электродах при определенных плотностях тока и потенциалах, а так же оценена общая закономерность развития и изменения электродной поверхности в ходе анодной поляризации в зависимости от высокотемпературного электролита, а именно в расплаве хлоридов и карбонатов щелочных металлов.*

**Ключевые слова:** высокотемпературное селективное растворение, латунь, хлориды, карбонаты щелочных металлов

**INVESTIGATION OF SELECTIVE DISSOLUTION OF COPPER ALLOYS IN MOLTEN SALT ELECTROLYTES**

Karfidov E. A., Nikitina E. V., Kazakovtseva N. A., Maikov M. A.

Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia

*At present, there are no data on high-temperature selective dissolution of alloys in salt melts. The use of salt melts as an electrolyte in the selective anodic dissolution of metallic materials will make it possible to exclude oxygen and hydrogen depolarization in aqueous solutions and will greatly enhance the dissolution process itself due to high temperature. In this work, a porous structure on metallic electrodes was obtained in salt electrolytes at certain current densities and potentials, and the general pattern of development and changes in the electrode surface during anodic polarization, depending on the high-temperature electrolyte, namely in the melt of chlorides and carbonates, was also evaluated.*

**Keywords:** high-temperature selective dissolution, brass, chlorides, carbonates

**Введение.**

Процессы химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов используются при размерном травлении меди в различных отраслях промышленности. Растворение латуни как бинарного сплава, в зависимости от условий может происходить селективно или равномерно [1-4]. Особый интерес представляет именно селективное растворение, когда в коррозионную среду переходит электроотрицательный компонент сплава, а электроположительный элемент образует собственную фазу с развитой поверхностной структурой.

Использование солевых расплавов в качестве электролита при селективном анодном растворении металлических материалов позволяет исключить кислородную и водородную деполяризацию, которая всегда имеет место в водных растворах, и позволяет значительно интенсифицировать сам процесс растворения за счет высокой температуры [5-6].

Сплавы меди, обладающей высокой электро- и теплопроводностью, с более активными компонентами, такими как цинк и алюминий, являются перспективными объектами для изучения

селективного растворения и синтеза структур с развитой поверхностью и металлической проводимостью. Компоненты латуни различны по термодинамическим свойствам: разности их стандартных электродных потенциалов (в водной среде при н.у.) соответственно равны  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,34$  В;  $E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76$ . Следовательно, существуют термодинамические предпосылки начального селективного растворения сплавов. Важным обстоятельством является также то, что в этих системах компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов и их атомные радиусы имеют близкие значения. Эти обстоятельства позволяют длительно существовать поверхностному слою сплава при высокой концентрации дефектов и облегчают взаимную диффузию компонентов в этом слое.

В данной работе было исследовано влияние выбора высокотемпературного электролита на конечную морфологию образцов промышленной латуни марки Л63, с содержанием цинка 37 масс.%, при анодной поляризации в гальваностатическом и потенциостатическом режиме.

Было выяснено, что в расплавах хлоридов получается более развитая, канало-связочная структура, имеющая большую пористость и селективность растворения, относительно экспериментов с использованием расплава карбонатов в качестве коррозионной среды.

#### Экспериментальная часть.

Эксперимент выполнен в высокотемпературной электрохимической ячейке при 773 К в расплаве хлоридов лития, калия, цезия, а так же в эвтектике солей карбонатов калия-лития-натрия в атмосфере воздуха. Образцы представляли собой медно-цинковую фольгу толщиной 0,5 мм, с площадью поверхности 2 см<sup>2</sup>. Их обрабатывали наждачной бумагой, обезжировали и сушили спиртово-ацетоновой смесью.

В тигель загружали карбонатную или хлоридную эвтектику, нагревали до заданной температуры и затем в расплав помещали образец. В качестве рабочего электрода использовался подготовленный медно-цинковый образец, в качестве вспомогательного – медный электрод. В карбонатной эвтектике электродом сравнения служил карбонатный (кислородный) электрод. В хлоридном расплаве – хлорсеребряный электрод сравнения в алундовом чехле с протоками.

В гальваностатическом режиме селективное растворение проводилось при геометрических плотностях тока 110 и 220 А/м<sup>2</sup>, в течение времени рассчитанного для полного растворения цинка из сплава. В потенциостатическом режиме был определен потенциалов коррозии (- 0,6 В), а так же проведены опыты со сдвигом потенциала относительно потенциала коррозии в анодную область +0.1 и + 0.5 В, в течении 4-х часов.

Проводились гравиметрические измерения и аналитическое исследование расплава после эксперимента. Поверхность образцов после оксидирования исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV».

#### Обсуждение результатов.

Из анализа данных микроскопии образцов полученных в гальваностатическом режиме растворения (рис. 1-2) следует, что при увеличении заданной геометрической плотности тока, развитость поверхности увеличивается. В хлоридном расплаве приобретаемая конечная структура медно-цинковых образцов имеет наиболее развитую канало-связочную структуру и большую пористость. Селективность процесса в карбонатном расплаве значительно ниже (табл. 1).

Из анализа данных микроскопии образцов полученных в потенциостатическом режиме растворения (рис. 3-4) следует, что при увеличении заданного сдвига потенциала, развитость поверхности уменьшается. В хлоридном расплаве приобретаемая конечная структура медно-цинковых образцов имеет наиболее развитую канало-связочную структуру.

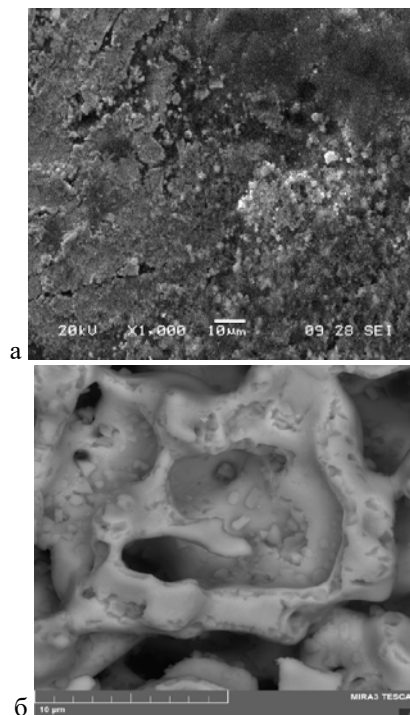


Рис. 1. Морфология поверхности медно-цинкового образца после растворения при 110 А/м<sup>2</sup>: а) в расплаве карбонатов; б) в хлоридном расплаве

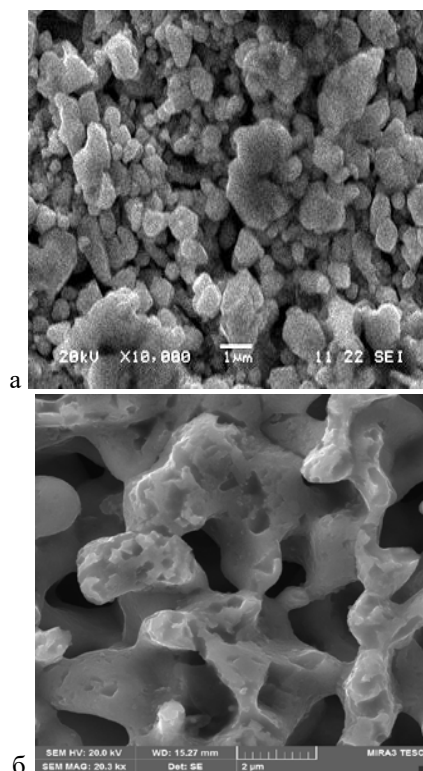
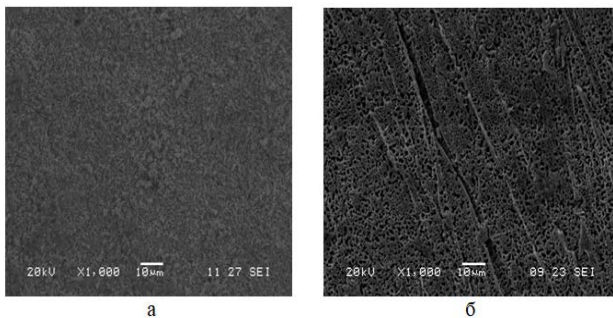


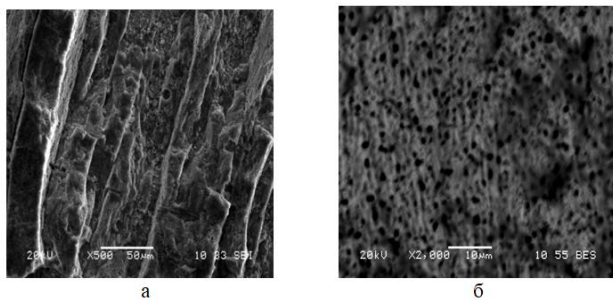
Рис. 2. Морфология поверхности медно-цинкового образца после растворения при 220 А/м<sup>2</sup>: а) в расплаве карбонатов; б) в хлоридном расплаве

Таблица 1. Селективность и пористость при растворении в гальваностатическом режиме

Расплав	$i$ , А/м <sup>2</sup>	Пористость, %	Коэффициент селективности
Карбонаты	110	7,1	0,43
	220	10,5	0,37
Хлориды	110	26,6	0,81
	220	25,8	0,76



**Рис. 3.** Морфология поверхности медно-цинкового образца после растворения при +0,1 В: а) в расплаве карбонатов; б) в хлоридном расплаве



**Рис. 4.** Морфология поверхности медно-цинкового образца после растворения при +0,5 В: а) в расплаве карбонатов; б) в хлоридном расплаве

Экспериментально показано, что для получения развитой поверхности и удаления всего электроотрицательного компонента сплава нельзя прикладывать слишком большой ток или маленький потенциал, т.к. это ведет к сглаживанию поверхности за счет заполнения пор медью, или формированию слишком больших коррозионных поражений, что нежелательно. Вероятнее всего, что анодный ток на поверхности, связанный только с окислением электроотрицательного компонента, определяется диффузией этого компонента в поверхностном слое сплава.

При малых анодных потенциалах в первую очередь растворяются атомы цинка непосредственно из межкристаллитных областей. Затем происходит передвижение атомов, диффузия по поверхности образца, и существует возможность выхода в расплав атомов меди. Таким образом, происходит непрерывное растворение всего образца.

При более высоких приложенных анодных токах растворение атомов цинка может быть не только с границ зерен, но и с гладкой поверхности. При ионизации атома цинка и его перемещении в расплав при этом образуются поверхностные вакансии. Они могут закрываться, если скорость передвижения атомов сплава это позволяет. В одном случае это ведет к гибели вакансий, но в другом – к их диффузии в поверхностные слои атомов. В случае преобладания второго варианта поверхностный слой сплава обогащается медью.

Таким образом, селективное растворение одного из компонентов сплава приводит к инъекции вакансий в поверхностные слои, что и обуславливает увеличение подвижности атомов в этих слоях. Так как при этих условиях медь относительно инертна, скорость диффузии окисленного цинка лимитируется плотностью силы анодного тока на поверхности сплава.

### Выводы по работе.

При увеличении заданной геометрической плотности тока и заданного сдвига потенциала относительно потенциала коррозии в анодную область поверхность анодированных образцов приобретает более развитую структуру.

Использование хлоридного расплава в качестве высокотемпературной коррозионной среды позволяет получить более поверхностно развитый анодный продукт при растворении медно-цинкового сплава с содержанием 37 масс.% цинка, относительно экспериментах проведенных в карбонатах. Селективность и пористость процесса в хлоридах так же значительно выше, чем в карбонатах.

Подобное формирование менее развитой поверхности и малой избирательности процесса растворения в карбонатах связано с пассивацией анодного образца, за счет возникновения на поверхности оксидной пленки.

### Литература

1. Masataka Nakamada. Preparation of nanoporous Ni and Ni-Cu by dealloying of rolled Ni-Mn and Ni-Cu-Mn alloys. / Masataka Nakamada, Mamoru Mabuchi // J. of Alloys and Compounds – 2009. V. 485. № 1-2. – P. 583-585.
2. Чан Фыонг Зунг. Склонность латуней к обесцинкованию в хлоридных средах / Чан Фыонг Зунг, Н.М. Тутукина, И.К. Маршаков // Конденсированные среды и межфазные границы – 2009. Т. 11. № 4. – С. 349–353.
3. Маршаков И.К. Селективная коррозия сплавов. / И.К. Маршаков // Соросовский образовательный журнал. – 2000. Т. 6. № 4. – С. 56-62.
4. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов / И.К. Маршаков – Воронеж, 1983. – С. 167
5. Козадеров О.А. Селективное растворение гомогенных сплавов в режиме нестационарной твердофазной диффузии / О.А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы, 2008. Т. 10. № 2. – С. 109 - 121
6. Jintao Zhang. Nanoporous metal: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy system / Jintao Zhang, Chang Ming Li. // Chem. Soc. Rev. – 2012. № 41. – P. 7016-7031.

УДК 658.18

Касьянов В.К., Аверина Ю. М., Меньшиков В. В., Калякина Г. Е.

## ХАКАТОН, КАК СПОСОБ ПОИСКА ИННОВАЦИОННЫХ РЕШЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Касьянов Виталий Константинович**, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Меньшиков Владимир Викторович**, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева

**Калякина Галина Евгеньевна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*Цифровая трансформация ускоряет процесс внедрения изменений во всех отраслях экономики, а достижения в области аддитивного производства преобразуют основы ведения бизнеса в химической промышленности. Компаниям в нефтехимической и химической промышленности необходимы инновационные решения, которые способны обеспечить специалисты таких профессий, как инженеры и архитекторы данных, разработчики, скрам-мастера, UX-дизайнеры.*

**Ключевые слова:** цифровые технологии; химическая промышленность, нефтехимическая промышленность, хакатон.

## HAKATON, AS A METHOD OF SEARCHING FOR INNOVATIVE SOLUTIONS IN THE CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRY

Kasyanov V.K., Averina Yu. M., Men`shikov V.V., Kalyakina G. E.

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

*Digital transformation accelerates the process of introducing changes in all sectors of the economy, and achievements in the field of additive production transform the basics of doing business in the chemical industry. Companies in the petrochemical and chemical industries need innovative solutions that are able to provide professionals such professions as engineers and data architects, developers, scrammasters, UX designers.*

**Keywords:** digital technologies; chemical industry, petrochemical industry, hakaton.

Хакатон – форум, во время которого специалисты из разных областей разработки программного обеспечения сообща работают над решением какой-либо проблемы. Это площадка, которая способствует развитию как IT-специалистов, так и компаний, заинтересованных в проведении данного мероприятия.

Основными достоинствами хакатона для компании являются:

1. Поиск квалифицированного специалиста. Иногда у компании уходит большое количество времени на поиск необходимого специалиста. Также «достаточно тяжело привлекать IT-специалистов в производственную компанию» говорится в презентации ПАО «СИБУР Холдинг» дайджест по новым технологиям [1]. Данные проблемы помогает решить хакатон.

2. Поиск команды. Хакатон позволяет выбрать уже готовую команду с решением «под ключ» и, финансируя ее, в более короткие сроки найти путь развития.

3. Экономия ресурсов для компании. Многие задачи для компании могут стать тупиковыми, поэтому они приводят хакатоны с целью быстро и дешево проверить гипотезу.

4. Пиар компании. Хакатон также является отличным пиаром для компании, так как в настоящее время социальные медиа активно участвуют в них. Происходит привлечение потенциальных инвесторов для компании, создающей дополнительный имидж для себя[2].

Также хакатон приносит пользу для участников, которые во время проведения мероприятия могут найти работодателя, обменяться опытом в сфере профессиональных компетенций, поработать над новым проектом, который будет отличным пунктом в резюме специалиста.

Среди Российский нефтехимических и химических компаний, которые активно проводят хакатоны, ПАО «СИБУР Холдинг» является наиболее известной. Представители компании считают, что для осуществления программы трансформации СИБУРу требуется большое количество специалистов новых профессий.

Так в рамках проведения последнего хакатона участникам было предложено решить проблему сбоев экструдера на производстве. В результате сбоев на предприятии возникали простои оборудования и вследствие приводило к финансовым потерям.



Одной из команд было предложено на основе информации о технологическом процессе в реальном времени производить прогноз возникновения нештатных ситуаций (остановки, поломки) на час вперед. Так как система анализирует десятки факторов, представляет наиболее важные из них и обращает внимание оператора на возможность возникновения

нештатных ситуаций в будущем, то компании удалось достигнуть снижения возникновения нештатных ситуаций.

На рисунке 1 представлен процесс работы системы.

В результате был получен продукт, пример интерфейса которого представлен на рисунке 2.

Точность предсказания по  $f1\_score=0.58$ .



Рис. 1. Техническое решение: процесс работы системы [3].



Рис. 2. Интерфейс программы мониторинга работы экструдера [3].

Популяризация хакатонов в химической и нефтехимической промышленности необходима, так как это позволит компаниям развиваться и успешно конкурировать на международном рынке. Привлеченные специалисты помогут снизить себестоимость производимой продукции и сделать ее более качественной.

#### Список литературы

1. Дмитрий Конов, Дайджест по новым технологиям №3 апрель-май 2018, Москва, 2018 год;

2. Анастасия Литвинова, Хакатоны получили относительную популярность в России после 2014 года. Что это такое, почему формат набирает популярность и выходит за рамки IT? URL:

<https://www.rabota.ru/articles/career/hackathon-577> (Дата обращения 22.07.2018 год);

3. Александр Абрамов, Кирилл Иванов, Сергей Игнатушенко, Максим Шевченко, Хакатон «Цифровой завод», Команда ML\_witnesses, Москва, 2017 год.

УДК 532.59, 667.61

Касьянов В.К., Аверина Ю. М., Меньшиков В. В., Курбатов А.Ю.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛОПАСТНОГО И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СМЕСИТЕЛЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОДНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

**Касьянов Виталий Константинович**, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Меньшиков Владимир Викторович**, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева;

**Курбатов Андрей Юрьевич**, к.т.н., генеральный директор ООО «КОБГАРД»

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Общество с ограниченной ответственностью «КОБГАРД», 109147, г. Москва, ул. Таганская, 24/4-19

*Современный рынок лакокрасочной продукции является одним из растущих и развивающихся. Компаниям необходимы инновационные подходы к решению технологических задач для того, чтобы оставаться на рынке конкурентоспособными. Сравнительный анализ лопастного и гидродинамического смесителей позволит выявить наиболее совершенный подход к решению проблемы диспергирования краски в условиях производства.*

**Ключевые слова:** лопастной смеситель, гидродинамический смеситель, кавитация, лакокрасочные материалы

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE LASTING AND HYDRODYNAMIC MIXTURES AT THE PRODUCTION OF PAINT AND VARIOUS MATERIALS ON THE WATER AND ORGANIC BASIS

Kasyanov V.K., Averina J. M., Men`shikov V.V., Kurbatov A. Yu.

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

Ltd «KOBGARD», Moscow, Russia

*The modern market of paint and varnish products is one of the growing and developing ones. Companies need innovative approaches to solving technological problems in order to remain competitive on the market. Comparative analysis of blade and hydrodynamic mixers will allow revealing the most perfect approach to solving the problem of paint dispersion in production conditions.*

**Keywords:** blade mixer, hydrodynamic mixer, cavitation, varnish-and-paint materials.

В настоящее время наиболее распространенным смесителем при производстве лакокрасочных материалов является лопастной. За счет вращения лопастной части происходит перемешивание основной массы пленкообразующего вещества и пигментной пасты. Вращение мешалки происходит в течение 20 минут, совершая 70 оборотов в минуту.

Несмотря на положительные стороны данной мешалки, она имеет также ряд основных недостатков:

1. Большое потребление энергии смесителем. Это вызвано тем, что перемешивание необходимо повторить несколько раз, чтобы достичь необходимой консистенции краски. Иначе не удастся получить идеально диспергированного состава.

2. Наличие застойных зон. Данное явление вызвано конструкционными особенностями смесителя. Единственная мешалка располагается строго по центру в большой емкости и является неподвижной. В результате этого на днище перемешивание компонентов очень слабое, что приводит к появлению застойных зон.

3. Сложность создания турбулентного режима. Турбулентный режим течения позволяет достичь интенсивного и качественного перемешивания компонентов, но для его создания в маловязких жидкостях увеличивают обороты, что крайне проблемно совершить в средневязких и вязких жидкостях [1].

Данные недостатки лопастной мешалки говорят о том, что необходимо использование наиболее совершенных аппаратов для смешения смеси при производстве лакокрасочных материалов. Применение инновационных методов гомогенизации и диспергирования эмульсий позволит улучшить как сами свойства краски, так и достичь низких расходов сырьевых, энергетических и финансовых ресурсов.

Одним из инновационных методов является гидродинамическая гомогенизация. Гомогенизация инициирует процесс кавитации, в результате которого жидкость подвергается чередованию циклов низкого и высокого давления. В результате данного явления наблюдается разрушение частиц на

более мелкие, что обеспечивает равномерное перемешивание [2].

На рисунке 1 приведены дисперсные системы, полученные разными методами. Гомогенизация акриловой дисперсии с помощью лопастной мешалки (рис. 10, а) и методом кавитации гидродинамической (рис.10, б).

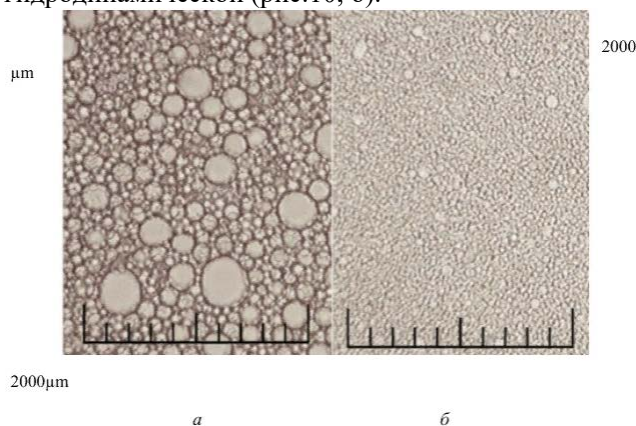


Рис. 1. Сравнение методов гомогенизации. а – лопастная мешалка, б – гидродинамическая кавитация.

Гидродинамическая кавитация позволяет достичь при значительно меньшем времени работы более интенсивного и качественного перемешивания, что подтверждает рисунок 1. Более равномерное распределение частиц вещества в среде улучшает свойства конечного продукта [3].

Был проведен ряд экспериментов, которые позволили выяснить влияние гидродинамического смесителя на ЛКМ (лакокрасочный материал). Образцы краски подвергли перемешиванию в течение 1 минуты. В таблице 1 представлены результаты, проведенных экспериментов.

Таблица 1. Результаты экспериментов гомогенизации красок

Тип смесителя	Коэффициент яркости, %	Укрывистость невысушенной плёнки, г/м <sup>3</sup>	Стойкость к воздействию воды	Плотность состава, г/см <sup>3</sup>
Краска для потолков				
Лопастной	86	150	2	1,64
Гидродинамический	93	120	3	1,62
Краска для интерьеров				
Лопастной	81	140	4	1,64
Гидродинамический	91	130	5	1,6
Краска для влажных помещений				
Лопастной	85	150	48	1,54
Гидродинамический	92	130	48	1,5
Краска фасадная				
Лопастной	85	190	48	1,56
Гидродинамический	90	130	48	1,5

Гидродинамическая гомогенизация позволяет улучшить интенсивность цвета и повысить укрывистость краски. Это дает возможность экономии краски при нанесении ее на защищаемый материал, что позволит компаниям выделить свой продукт на рынке.

Гомогенность краски наиболее совершенна в сравнении с лопастным методом. Внедрение данного метода на производстве не требует больших финансовых и трудовых затрат. Также данный метод позволит компании снизить затраты на электроэнергию, что снизит себестоимость краски.

#### Список литературы

1. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Технология и оборудование лакокрасочного производства.

Учебное пособие для студентов вузов. - Мн.: БГТУ, 2005. — 446с.

- Курбатов А.Ю. Интенсификация процесса очистки воды от железа с применением волновых гидродинамических устройств: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 2014. – 119с.
- Ганиев Ривнер Фазылович. Нелинейная волновая механика и технологии: волновые и колебательные явления в основе высоких технологий / Ганиев Р.Ф., Украинский Леонид Ефимович. — Изд. 2-е, доп. — М.: Ин-т компьютер. исслед., 2011. — 780 с.: ил. — (Нелинейная волновая механика). — Библиогр.: с. 728-751.

УДК 667.64

Квасников М.Ю., Бадмаев М.А., Макаров А.В., Дараселия К.К.

## ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Квасников Михаил Юрьевич**, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: [kvasnikovm@mail.ru](mailto:kvasnikovm@mail.ru);

**Бадмаев Максим Александрович**, магистрант 2 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

**Макаров Алексей Викторович**, аспирант 1 года кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

**Дараселия Кристина Кобовна**, магистрант 1 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9 ФГБУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»,

*В работе описаны принципы получения лакокрасочных композиций для металлических подложек, покрытия из которых способны к самовосстановлению за счет введения микрокапсул и термопластичной структуры пленкообразователя*

**Ключевые слова:** самовосстанавливающиеся лакокрасочные покрытия, самозаживляющиеся покрытия

## PRINCIPLES OF CREATION OF SELF-HEALING PAINT COATINGS

Kvasnikov M.Y., Badmaev M.A., Mararov A.V., Daraselia C.K.

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

*In this work the obtaining of new coating compositions for metallic substrates when heated is able to heal itself by introducing microcapsules and the thermoplastic structure of the film former*

**Keywords:** self-healing coating, self-restoring

Развитие интеллектуальных систем, способных реагировать на влияние внешних воздействий и противостоять им является одним из инновационных направлений технологий XXI века. Под интеллектуальным материалом понимают систему способную активно реагировать на внешние воздействия и адекватно противостоять им. Разновидностью таких систем являются самовосстанавливающиеся или самозаживляющиеся («self-healing») покрытия, способные частично или полностью восстанавливать полученные повреждения, например, трещины и царапины, а также такие блеск и защитные свойства, например, антикоррозионные.

Адгезия, физико-механическая прочность, химическая и коррозионная стойкость считаются важнейшими свойствами лакокрасочных покрытий. Механические повреждения (царапины, сколы, трещины), усталость (внутренние напряжения) влияют на срок службы ЛКП. В общем случае повреждения начинаются с наномасштаба, который увеличивается до микро, а затем и до макроуровня. Трудно обнаружить и особенно отремонтировать эти образовавшиеся в структуре микротрещины. Следовательно, перспективно разрабатывать самовосстанавливающиеся покрытия, которые могут самостоятельно восстанавливать повреждения без какого-либо внешнего вмешательства. Самозалечивающееся покрытие обеспечивает активную защиту металлической поверхности даже после частичного повреждения покрытия. Отсутствие необходимости перекраски создаст

существенную финансовую экономию и обеспечит увеличенную долговечность покрытия и изделия. Все способы получения таких покрытий, разработанные на сегодняшний день, можно разделить на внешнее и внутренне восстановление.

Внешнее восстановление – наиболее распространенный механизм создания самовосстанавливающиеся и самозалечивающихся материалов основанный на технологии микрокапсулирования. Суть его заключается в том, что в состав композиции вводятся микро и/или нанокапсулы с залечивающим составом. При механическом воздействии капсулы разрушаются, залечивающий материал выделяется из капсулы и заполняет трещину в покрытии. Такое направление обладает рядом преимуществ: позволяет залечивать макроскопические трещины и может быть применено для самовосстановления практически любых реактопластов. К его недостаткам следует отнести: однократное восстановление, ухудшение механических свойств полимерной матрицы покрытия, в которую вводятся микрокапсулы с залечивающимся добавками, неполное восстановление механических свойств, формирование полостей и пустот в месте вытекания мономера.

В качестве составов для заполнения капсул может использоваться широкий круг соединений, а именно: мономер и катализатор; два реакционно-способных мономера, находящихся в разных микрокапсулах; низкомолекулярный олигомер или активный мономер, который реагирует с кислородом

или влагой воздуха; компонент, предотвращающий разрушение подложки под покрытием [1].

Идеальная капсула, применимая для получения самовосстанавливающихся покрытий должна быть устойчива к растворителям, температурным и механическим нагрузкам. Во время производственных процессов (особенно высокоскоростного диспергирования), капсула обязана сохранять свою целостность. В тоже время микрокапсула должна разрушаться (разрываться) при механическом повреждении внутри полимерного покрытия и высвобождать достаточное количество сшивающего материала для восстановления трещины

Большое множество исследовательских работ в этом направлении сообщают о том, что возможно создать капсулы, которые соответствуют этим критериям. Диапазон размеров варьируется от десятков нанометров до нескольких микрон. В настоящий момент наиболее изученные и популярные материалы для наполнения микрокапсул являются дициклопентадиен с рутениевым катализатором Граббса, но высокая стоимость компонентов делает промышленно не применимой данную технологию. Вместо этого было предложено использовать более дешевые компоненты, а именно – натуральную олифу. После высвобождения из микрокапсул, олифа полимеризуется при контакте с кислородом воздуха и восстанавливает поврежденную область. Создание барьера между атмосферой и поверхностью подложки увеличивает жизненный цикл покрытия. В качестве оболочки применяли карбомидоформальдегидные смолы (КФО). Простота в обращении, хорошие физико-механические характеристики и устойчивость к действию растворителей дали КФО широкое использование для синтеза оболочки микрокапсул.

В рамках работы были проведены эксперименты по получению микрокапсул двумя методами. Первый метод заключается в двух стадиях, первая из которых – получение преполимера КФО, вторая – микрокапсулирование. Для эксперимента берется раствор гидроэтилцеллюлоза (ГЭЦ), резорцин и олифа. Предварительно смешивается раствор ГЭЦ и резорцин. При перемешивании раствора ГЭЦ постепенно добавляется олифа, система выдерживается 20 минут при перемешивании и получается стабильная система. Для формирования микрокапсул доводят pH среды до значения 2,5. Это необходимо для проведения поликонденсации КФО на поверхности капель пленкообразующих веществ. После достижения необходимых значений pH по каплям вводится полученный раствор КФО. При интенсивном перемешивании, контроле pH и постепенном повышении температуры до 45°C был введен по каплям весь объем раствора смолы. Затем проводилась поликонденсация в течение 2,5 часов при температуре 60°C. После завершения процесса микрокапсулы были промыты дистиллированной водой.

Второй метод проходил в одну стадию, сочетающую две предыдущие. Для эксперимента берется раствор ГЭЦ. При перемешивании в растворе добавляется мочевины. pH раствора доводится до 7,5 с использованием раствора аммиака. Медленно добавляется натуральная олифа и раствор остается стабилизироваться в течение 30 минут. После стабилизации добавляли формалин. В трехгорлой колбе, реакцию начинали, медленно нагревали и выдерживали при температуре 65°C в течение 2 часов. Для формирования микрокапсул pH среды довели до значения 3. Затем добавляли резорцин, реакцию контролировали при той же температуре (65°C) в течение 2,5 часов. После окончания процесса реакцию смесь охлаждали до температуры охлаждающей среды. На рис. 2 представлена фотография полученных микрокапсул с размером до 30 микрометров.

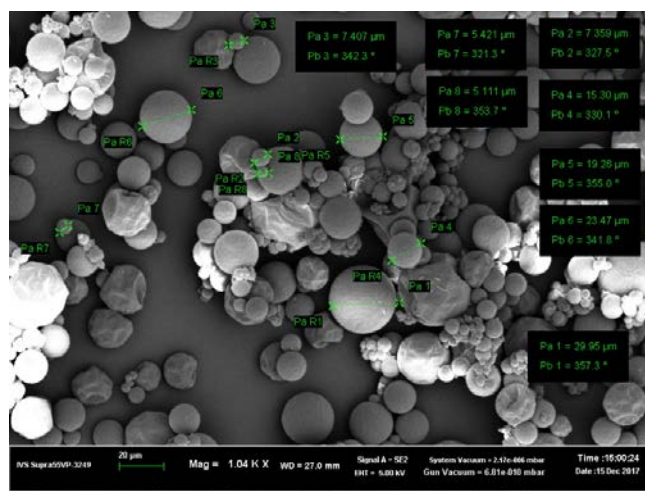


Рисунок 1- SEM-микрофотографии микрокапсул

Внутреннее самозаживление происходит за счет использования свойств самого пленкообразователя. Такое направление самовосстановления предполагает создание таких покрытий, пленкообразователи которых были бы способны заново и образовывать физико-химические связи между поверхностями раздела трещины. Так нагревание способствует изменению реологических свойств полимеров. За счет этого может происходить внутренняя перестройка макромолекул, приводящая к заживлению покрытий с восстановление ряда свойств – гладкости (уменьшения шероховатости при повреждениях), блеска и др. Также в композицию с реактопластичным пленкообразователем, возможно введение термопластичного пленкообразователя, который образует пространственную структуру между узлами сшитого полимера типа «сетка в сетке». При температуре выше температуры стеклования термопласта, будет происходить самозаживление покрытий от полученных дефектов за счет вязкотекучих свойств термопласта. будущее для технологии самовосстанавливающихся материалов и функциональных покрытий.

Широко распространенные термопластичные поливинилхлоридные (ПВХ) смолы и их сополимеры с винилацетатом находят очень широкое применение в качестве пленкообразователей лакокрасочных материалов, применяемых в различных отраслях, особенно в строительстве. Часто они используются в сочетании с другими пленкообразователями, увеличивающими их адгезию и эластичность. Однако при этом вводимые пленкообразователи обычно образуют при отверждении покрытия трехмерную сетку, что не позволяет таким покрытиям быть самовосстанавливающимися.

Целью исследования является создание лакокрасочной перхлорвинилового композиции, способной за счет термопластичности обеспечивать однослойному покрытию при нагревании способность к самовосстановлению при образовании трещин или царапин, и обладающих требуемым комплексом защитных и физико-механических свойств при хорошей адгезии к различным подложкам.

В качестве объекта для исследования были выбраны перхлорвиниловые смолы (поливинилхлоридная хлорированная) ПСХ-ЛС (ОСТ 6-01-37-88) (Россия) и смола CPVC HG 63 фирмы Wuxi Honghui Chemical (Китай). ПСХ ЛС/ CPVC HG 63 - это термопластичные продукты хлорирования ПВХ с молекулярной массой 31000-57000. Дополнительно были использованы широко распространенные и дешевые битумные пленкообразователи: Битум БН 90/10 и Битум строительный БН 70/30. В пределах положительных температур, эти марки обладает устойчивостью к трещинообразованию, пластичностью, которые снижаются с понижением температуры.

Мы обратили внимание на то, что диановые эпоксидные смолы с низкой или средней молекулярной массой (800-1100 г/моль) смола Э-41 (ГОСТ 10587-84) и ее аналоги оказывают легкое пластифицирующее действие по отношению к перхлорвинилового смоле. Это дает основание предполагать, что можно создать композицию на основе ПСХ ЛС/ CPVC HG 63 и эпоксидной диановой смолы (Э-41 или аналоги) оптимального соотношения по отношению к друг другу без введения отвердителя, сохранив ее способность к самовосстановлению под действием тепла. Дополнительно мы исследовали композиции при сочетании битума и ПВХ смолы.

Для разработки матрицы эксперимента – создания экспериментальных составов композиций - были подобраны композиции по соотношениям Битума/ перхлорвинилового смолы ПСХ-ЛС/ Э-41. Отверждение покрытий происходило при комнатной температуре в течение суток до степени 3 по ГОСТ 19007-73. Проверялась адгезия пленок по ГОСТ 31149—2014 и твердость по ГОСТ Р 52166-2003. Для проверки способности к самовосстановлению на поверхности пластинок из композиций, содержащих 8-10 масс. долей эпоксидной смолы, наносятся в соответствии с ГОСТ 31149-2014 однолезвийным инструментом надрезы длиной 20 мм. Далее пластинки с надрезом помещаются в сушильный шкаф с фиксированной температурой и временем. О способности к самовосстановлению судили по изменению шероховатости покрытий, определяемой по ГОСТ 2789-73, после прогрева и выдержки на воздухе в течение 20 минут [2].

Было показано, что композиции при подобранном соотношении образует покрытие с хорошими защитными, адгезионными и прочностными свойствами и способна под влиянием нагрева (от солнца или тепловистолета) полностью ликвидировать дефекты поверхности без перекраски. Этим она отличается от других известных перхлорвиниловых композиций. На состав эпокси перхлорвинилового композиции для самовосстанавливающимися покрытий подана в ФИПС заявка на патентование.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133)*

#### Список литературы

1. Гребенева Т.А., Терехов И.В., Чурсова Л.В., Шленский В.А., Горбанова Т.Э., Долженкова Я.С., Дятлов В.А. Микрокапсулирование в самовосстанавливающимися композиционных материалах // Клеи, герметики, технологии. 2016. № 10. — С. 40—46.с.
2. Бадмаев М.А., Квасников М.Ю., Федякова Н.В. Самовосстанавливающиеся лакокрасочные покрытия на основе термопластов // Лакокрасочная Промышленность. 2018. — №3. - С. 28

УДК 666.942

Мухамедбаева З.А., Арипова Б.Х.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТОУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАБАЗОВЫХ ПОРОД

**Мухамедбаева Замира Абдулжапаровна** – к.т.н., доцент каф. «Технология силикатных и редких, благородных металлов»

**Арипова Барно Хамитовна** - научный сотрудник Инновационного центра, e-mail: [lobar01@rambler.ru](mailto:lobar01@rambler.ru)  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан,  
100011, Ташкент, ул. Навои, д.32

*В статье представлены результаты исследования по актуальным проблемам защиты строительных конструкций, сооружений и изделий различного назначения, эксплуатируемых в агрессивных, преимущественно кислых средах. Развита существующие научные основы получения высокоэффективных кислотоупорных цементов на основе жидкого стекла с использованием местных сырьевых материалов и вторичных ресурсов различных отраслей промышленности.*

**Ключевые слова:** диабаз, кислотоупор, жидкое стекло, кремнефтористый натрий, содовые отходы, кислотостойкость, механическая прочность, коэффициент химической устойчивости, цемент, раствор, бетон.

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF PRODUCING ACID-SUPPORTING COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF DIABASE ROCKS

Mukhamedbaeva ZA, Aripova B.Kh.

Tashkent Institute of Chemistry and Technology, Tashkent, Uzbekistan, 100011, Tashkent, ul. Navoi 32

*The article presents the results of research on topical problems of protection of building structures, structures and products for various purposes, exploited in aggressive, mainly acidic environments. The existing scientific foundations for the production of highly effective acid-resistant cements based on liquid glass with the use of local raw materials and secondary resources of various industries are developed.*

**Keywords:** diabase, acid resistant, liquid glass, sodium silicofluoride, soda waste, acid resistance, mechanical strength, chemical resistance coefficient, cement, mortar, concrete.

Проблема защиты оборудования и сооружений от разрушающего действия агрессивной химической среды является актуальной для современной химической, нефтехимической, электрохимической и других отраслей промышленности. Большое разнообразие материалов с различными физическими и химическими свойствами, а также возможность широкого их применения в вышеуказанных областях вызывает необходимость как выбора наиболее подходящего материала, так и способа обеспечения защиты оборудования, что диктует развитие производства новых композиционных материалов и изделий на их основе с комплексом заданных свойств.

Химическая стойкость кислотоупорных замазок, растворов и бетонов обуславливается свойствами продуктов реакции, выделяющихся при твердении, а также свойствами непрореагировавшего щелочного силиката, дозировкой инициатора твердения, природой и количеством заполнителей. Водостойкость силикатных композиций зависит главным образом от содержания в их составе свободного непрореагировавшего с кремнефтористым натрием жидкого стекла. Чем полнее пойдет реакция взаимодействия щелочи с инициатором твердения, в результате которого образуются малорастворимые продукты, тем выше будет стойкость материала при действии воды

Для расширения сырьевой базы и полного удовлетворения потребностей химической и нефтехимической и других отраслей промышленности в замазках, цементах и бетонах, стойких в агрессивных кислых средах мы провели серию опытов по определению оптимального состава жидкостекольной композиции на основе диабаз, кремнефтористого натрия и жидкого стекла. Оптимальный состав был определен из составленных масс в соотношении (%): диабаз - 58,54-63; кремнефтористый натрий - 6,34-3,96; жидкое стекло - 35,12-33,04.

Результаты испытаний показывают (таблица 1), что диабаз дает возможность получить жидкостекольное вяжущее, стойкое в агрессивных средах серной и хлорной кислоты. Химическая устойчивость диабазовой композиции зависит от содержания кремнефтористого натрия. Стехиометрическое содержание кремнефтористого натрия действительно увеличивает химическую устойчивость диабазовой композиции, особенно в последующие сроки выдержки. При взаимодействии растворимого стекла с  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  происходит выделение геля кремневой кислоты, которая является хорошим цементирующим веществом, обеспечивающим получение плотных и прочных силикатных материалов. При содержании  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в количестве 15% химическая устойчивость во всех выше перечисленных средах значительно выше. Самые

лучшие результаты, как по химической устойчивости, так и по абсолютной механической прочности образцов получены при стехиометрическом содержании кремнефтористого натрия. Значительно занижена водостойкость, что, однако является общим недостатком подобного рода вяжущих материалов и объясняется распадом и вымыванием солей из образцов в раствор. Водостойкость определяется степенью связывания щелочи, образующейся в результате гидrolитического разложения жидкого стекла и находится в зависимости от введенного количества  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . При его недостаточном количестве водостойкость понижается, т.к. в данном случае большее количество щелочи жидкого стекла остается несвязанной. Кремнеземистые тонкомолотые добавки

связывают выделяющую щелочь, повышая плотность и стойкость кислотоупорных материалов.

В связи с этим для повышения водостойкости диабазовой замазки с целью уменьшения вымывания щелочных силикатов вводили второй наполнитель, нетрадиционный для кислотоупорных материалов - природный волластонит, который легко растворяясь под воздействием агрессивной среды на поверхностном слое материала, образует добавочные закупоривающие поры и капилляры материала гель кремневой кислоты. Подбор оптимального соотношения между волластонитом и диабазом определяли в смесях с вводом волластонита в количестве 25,15, 12,5 и 10% (таблица 2).

Таблица 1. Коэффициент стойкости диабазовой замазки в зависимости от содержания  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 

Время выдержки, час	Предел прочности при сжатии (МПа) и КС (коэффициент стойкости)											
	На воздухе		В воде		В 0,5н НСl		В 5,6нНСl		В 6,1нH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		В растворах 0,5нH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС
12% $\text{Na}_2\text{SiF}_6$												
240	19,0	0,74	14,0	0,74	15,1	1,08	10,8	0,77	9,8	0,70	14,3	1,02
480	20,1	0,65	13,0	0,65	13,1	1,01	9,6	0,74	9,1	0,70	12,7	0,98
720	23,3	0,60	15,9	0,60	15,6	0,98	11,9	0,79	11,3	0,71	15,1	0,95
15% $\text{Na}_2\text{SiF}_6$												
240	18,4	0,71	13,0	0,71	14,9	1,15	10,4	0,8	9,1	0,7	14,3	1,10
480	19,2	0,70	13,4	0,70	14,0	1,05	1,07	0,80	9,6	0,72	14,5	1,08
720	21,1	0,68	14,3	0,68	14,7	1,03	11,7	0,82	10,7	0,75	14,3	1,0
18% $\text{Na}_2\text{SiF}_6$												
240	18,0	0,70	12,8	0,70	16,1	1,25	11,0	0,86	10,2	0,8	12,7	0,99
480	19,8	0,72	14,3	0,72	14,6	1,02	12,6	0,88	11,7	0,82	14,3	1,0
720	22,3	0,71	15,8	0,71	16,4	1,03	14,2	0,9	13,1	0,83	18,9	1,2

Таблица 2. Коэффициент стойкости диабазовой замазки в зависимости от содержания волластонита

Время выдержки, час	Предел прочности при сжатии (МПа) и КС (коэффициент стойкости)											
	На воздухе		В воде		В 0,5н НСl		В 5,6нНСl		В 6,1нH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		В растворах 0,5нH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС	R <sub>сж</sub>	КС
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1:3 (25%)												
240	29,1	0,5	14,6	0,5	10,5	0,72	10,8	0,74	10,5	0,72	11,0	0,75
480	33,8	0,7	23,7	0,7	17,8	0,75	18,0	0,76	17,3	0,73	17,3	0,73
720	38,3	0,6	23,0	0,6	19,8	0,86	18,4	0,80	11,5	0,5	17,0	0,74
1:5 (15,44%)												
240	27,3	0,7	19,1	0,7	17,4	0,91	14,9	0,78	13,6	0,75	14,9	0,78
480	32,5	0,6	19,5	0,6	17,6	0,89	15,6	0,80	15,2	0,78	15,6	0,80
720	36,2	0,5	18,1	0,5	18,1	1,0	14,7	0,81	14,3	0,79	14,8	0,82
1:7 (12,5%)												
240	26,7	0,83	23,2	0,83	26,9	1,16	18,8	0,81	19,0	0,82	20,2	0,87
480	30,2	0,82	24,9	0,82	35,8	1,44	20,7	0,83	19,9	0,8	22,4	0,9
720	33,2	0,81	27,6	0,81	43,5	1,58	24,8	0,9	23,5	0,85	27,6	1,0
1:9 (10%)												
240	22,1	0,8	17,7	0,8	13,8	0,78	12,7	0,72	12,2	0,69	13,5	0,76
480	24,3	0,5	12,2	0,5	13,4	1,1	9,6	0,79	8,8	0,72	9,8	0,8
720	30,6	0,54	16,5	0,54	14,4	0,87	12,6	0,73	11,6	0,7	12,8	0,78

С введением волластонита (таблица 2) наблюдается тенденция повышения коэффициента стойкости во всех агрессивных средах и механической прочности в воздушно-сухих условиях твердения. Водостойкость при содержании волластонита 12,5%

превышает нормативную величину равную 0,8. Повышенная водостойкость замазки с введением волластонита объясняется тем, что последний при растворении оставляет в зоне коррозионной среды гелевый кремнезем, который совместно с вторичными

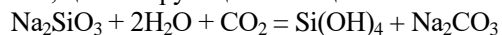


продуктами реакции действует как ингибирующее вещество, повышающее стойкость металлов против коррозии. Введение волластонита резко снижает скорость проникновения агрессивной среды вглубь материала за счет пленок, образующихся на его поверхности.

Проведенные исследования показали, что целесообразно использование низкоосновных силикатных материалов, в частности природного волластонита, так, применение природного волластонита, состоящего в основном из минерала волластонита, позволило получить наибольшую жизнеспособность силикатной композиции и лучшую его водостойкость. В связи с этим были изучены некоторые аспекты взаимодействия волластонита с натриевым стеклом.

Изучение взаимодействий в системе волластонит-диабаз и натриевое стекло осуществлялось путем химического анализа жидкой фазы и петрографического анализа твердой фазы. Установлено, что вероятно степень гидратации волластонита в рассматриваемой среде незначительна, но этого достаточно для образования гидросиликатов кальция. Экспериментальные данные показывают, что в начальный период взаимодействия происходит осаждение силикатных ионов из раствора натриевого жидкого стекла на поверхности волластонита. Одновременно под действием щелочи происходит разрушение волластонита, и адсорбционный слой со временем все больше обогащается кальцием. Ионы кальция сшивают полисиликатные новообразования, образуя малорастворимые гидросиликаты. Труднорастворимые новообразования придают силикатным композициям водостойкость, а незначительная степень гидратации волластонита обеспечивает силикатной композиции требуемую плотность и прочность.

В агрессивных средах коэффициент стойкости изменяется в следующих пределах (таблица 2): в растворе 0,5н HCl от 1,16 при 240 часах выдержки до 1,58 к 720 часам; в растворе 5,6н HCl соответственно с 0,81 до 0,9; в 6,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- с 0,82 до 0,85; в растворе 0,5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- с 0,87 до 1,0. При сравнении таблиц 1 и 2 видно, что введение волластонита значительно повышает механическую прочность на воздухе. При твердении кислотоупорных композиций выделяется постепенно кристаллизующаяся гель ортокремневой кислоты, цементирующая частицы наполнителя.



Это реакция протекает с малой скоростью, т.к. диффузия углекислоты вглубь материала замедляется из-за появления на его поверхности плотной пленки. Если механическая прочность на воздухе диабазовой композиции изменяется от 18 до 22,3 МПа, то при введении волластонита она составила 26,7-33,2 МПа. Уменьшение содержания волластонита до 10% понижает как механическую прочность замазки, так и её водостойкость. Следовательно, оптимальными явились:

1 состав: диабаз - 63%, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - ускоритель твердения 4% , жидкое стекло - 33мл.

2 состав: диабаз - 56%, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - ускоритель твердения - 4% , волластонит -11%, жидкое стекло - 29мл.

Тонкоизмельченный диабаз является в значительной степени химически активным. В условиях гидролиза растворимого стекла выделяющаяся щелочь корродирует и разрыхляет поверхность диабазовых частиц. При этом поверхность диабазовых аморфизуется, образуется гелеобразный SiO<sub>2</sub>, который, взаимодействуя со щелочными силикатами, вероятно, повышает его кремнеземистый модуль, тем самым создаются наилучшие условия для высокой цементации частиц наполнителя в монолитную, высокопрочную, водо-кислотостойкую структуру. Результаты испытаний диабазоволластонитовой композиции в тех же условиях показывают, что результаты значительно выше, механическая прочность образцов с 4,75 МПа на воздухе увеличивается до 16,59 МПа, в соляной 0,5 н кислоте прочность составляет 15,7 МПа вместо 9,7 МПа Коэффициенты водостойкости и кислотостойкости составляют 1,0. Эти данные говорят о стабильности механической прочности и коррозионной стойкости диабазоволластонитовой композиции.

Исследование технологических свойств диабазовой и диабазоволластонитовой композиций показало, что введение волластонита снижает водопоглощение во всех условиях твердения образцов и составляет: при воздушном - 8,2; воздушно-влажном - 5,8; водном - 4,5. Введение волластонита уплотняет структуру замазки, заметно снижая её водопоглощение, что положительно сказывается на повышении водостойкости. Пористость также снижается. Снижение величины пористости позволит получить качественную футеровку для химических аппаратов, способную выдержать длительную эксплуатацию их работы. Предел прочности на растяжение образцов обеих составов на воздухе 2,55МПа, в агрессивной среде составила 2,21-2,70 МПа.

Поскольку волластонит является полиминеральным наполнителем и состоит из 50-55% минералов волластонита и 23-25% кальцита, реакция же образования гидросиликатов кальция обязательно предполагает гидролиз карбоната кальция, в результате которого появляется Ca(OH)<sub>2</sub>, образующий с гелем кремнекислоты гидросиликаты.

Реакция жидкого стекла с растворами гидрооксидов щелочноземельных металлов протекает быстро с моментальным выпадением объёмных коллоидных осадков:



Таким образом, разработаны высокопрочные стойкие в агрессивных средах жидкостекольные композиции на основе местного сырья РУз. Показана уплотняющая роль волластонита, заключающаяся в образовании более плотной структуры композиции за счет растворения его в растворах и образования защитных гелевых и гелево-кристаллических пленок, тормозящих протекание коррозионных процессов.

УДК 620.193.4

Сафонов И.А., Рацук Н.Н., Макарова Е.А., Харина И.Л., Розен А.Е.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ

**Сафонов Иван Александрович**, руководитель работы, к.х.н., доцент кафедры МЗМ НИТУ «МИСИС», заведующий лабораторией коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ», e-mail: [IASafonov@cniitmash.com](mailto:IASafonov@cniitmash.com).\*

**Розен Андрей Евгеньевич**, д.т.н., Заведующий кафедрой сварочное, литейное производство и материаловедение Факультета машиностроения, транспорта и энергетики ПГУ\*\*;

**Харина Ирина Лазаревна**, к.т.н., главный научный сотрудник Лаборатории коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ».\*

**Рацук Наталья Николаевна**, младший научный сотрудник Лаборатории коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ».\*

**Макарова Екатерина Александровна**, младший научный сотрудник Лаборатории коррозионных испытаний Отдела физико-химических исследований металлов Института материаловедения АО «НПО «ЦНИИТМАШ».\*

\*АО «НПО«ЦНИИТМАШ», Москва, РФ, ул. Шарикоподшипниковская, 4, 115088

\*\*Пензенский государственный университет, г.Пенза, ул. Красная, 40, 440026

*Исследования свойств коррозионной стойкости многослойных металлических материалов осложнено рядом особенностей протекания процесса коррозионного разрушения данного материала. Применение существующих методик исследования не позволяет получить достоверных данных о скорости коррозии, а следовательно ограничивает области применения перспективного материала. В данной работе были опробованы оригинальные методики исследования свойств коррозионной стойкости многослойных металлических материалов, учитывающие смену питтинговой коррозии для первого слоя из нержавеющей стали, на общую для второго слоя из перлитной стали. Были составлены замечания и рекомендации к данным методикам.*

**Ключевые слова:** *коррозия, питтинговая коррозия, многослойный металлический материал, внутренний протектор.*

## DEVELOPMENT OF METHODS OF INVESTIGATION OF CORROSIVE RESISTANCE OF MULTILAYER METALLIC MATERIALS WITH INTERNAL PROTECTOR

Safonov I.A., Ratsuk N.N., Makarova E.A., Kharina I.L. \*, Rozen A.E.

RF State Research Centre JSC "RPA "CNIITMASH", Moscow, Russian Federation, Sharikopodshipnikovskaya, 4, 115088

\*\*Penza State University, Penza, ul. Red, 40, 440026

*Studies of the properties of corrosion resistance of multilayered metallic materials are complicated by a number of features of the course of the corrosion destruction of this material. The use of existing research methods does not allow obtaining reliable data on the rate of corrosion, consequently limits the scope of application of the promising material. In this paper, original methods for studying the corrosion resistance properties of multilayer metallic materials were tested, taking into account the change in pitting corrosion for the first layer of stainless steel, common to the second layer of pearlite steel. Remarks and recommendations were made to these methods.*

**Keywords:** *corrosion, pitting corrosion, multilayer metallic material, internal protector.*

Увеличение количества легирующих элементов в составе нержавеющей сталей приводит к увеличению стоимости данной продукции, однако не всегда обеспечивает необходимую защиту от локальных видов коррозионных разрушений в некоторых средах. Предполагается, что применение нового многослойного металлического материала с внутренним протектором (МВП), созданного группой авторов [1], позволит увеличить срок эксплуатации конструкций и оборудования [2], без критического увеличения стоимости. Методы получения данного материала в полной мере освоены промышленностью. [3] указывают, что

метод сварки взрывом наиболее эффективен для создания МВП.

МВП состоит из чередующихся слоёв аустенитной и перлитной сталей. При этом в материале присутствуют как минимум три слоя: протектор из перлитной/углеродистой стали располагается между защищаемыми слоями. Состав композита подбирается согласно условиям эксплуатации и агрессивности среды. Предполагается, что в материале реализуется принцип «протекторной-питтинг защиты» [4]. В основу данного принципа положена смена механизма протекания коррозионного процесса с

питтинговой коррозии для первого (верхнего) слоя на общую для второго (протекторного) слоя.

При реализации процесса коррозионного разрушения материала на первом этапе происходит взаимодействие слоя из аустенитной нержавеющей стали с агрессивной средой – на поверхности материала начинается развитие питтингов. При достижении питтингом глубины первого слоя, во взаимодействие с агрессивной средой вступает второй (протекторный) слой. Таким образом, рост остальных питтингов в первом слое будет остановлен в связи с электрохимической защитой. Из-за малого диаметра питтингов подвод среды сильно осложнен, что, предположительно, тормозит анодное растворение перлитной стали и, в общем, разрушение материала.

Подтверждение предположений об уменьшении скорости коррозионного разрушения при реализации «протекторной питтинг-защиты» требует разработки специфичной методики исследований, учитывающей особенности коррозионного процесса МВП. Применение существующих методик или стандартов либо требует чрезвычайно длительных выдержек, либо приводит к получению недостоверных данных. Например, в химическом методе ГОСТ 9.912-89 [5], металлические образцы погружают в раствор 10-ти % трихлорида железа на регламентированное время, где условная скорость коррозионного разрушения определяется через потерю массы образцов. Сравнивая коррозионную стойкость монометалла и многослойного материала (поверхностью которых является АНС одинакового состава), могут быть получены равные значения скорости разрушения. То есть, минимальная необходимая потеря массы у того или иного образца зафиксирована, однако перфорации первого слоя МВП, а следовательно, действия протектора, не произошло.

Учитывая особенности протекания коррозионного процесса нового материала, были составлены несколько вариантов методик исследования коррозионного поведения.

На первом этапе исследований методика была составлена в соответствии с формальными требованиями [5]. Плоские образцы погружались в 10 %-ый раствор трихлорида железа, боковые поверхности предварительно изолировали лакокрасочным покрытием.

Основным недостатком данной методики стало взаимодействие торцевых поверхностей образцов с рабочей средой. Коррозия перлитного слоя началась в местах пор и неоднородностей лакового покрытия. Наблюдалось активное анодное растворение протекторного слоя и почти полное отсутствие питтинговой коррозии на поверхности нержавеющей стали, что, в общем, подтверждает действие протектора. На рисунке 1 представлен образец до и после испытаний.

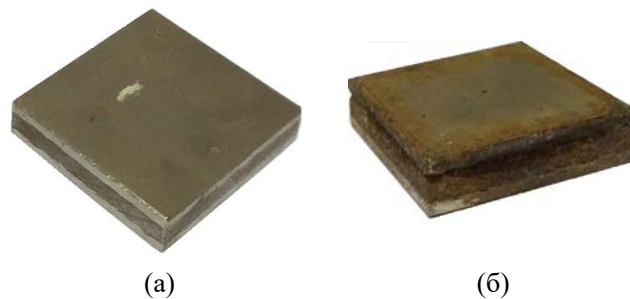


Рисунок 1 – Образец до (а) и после (б) испытаний

Для устранения нежелательного взаимодействия торцевых поверхностей с агрессивной средой для второго и последующих этапов были изготовлены образцы с цилиндрическим отверстием для раствора. При данной геометрии необходимо учитывать развитие питтингов на боковых поверхностях внутри цилиндрического отверстия. Что видно на рисунке 2. Это существенно уменьшает отношение объема испытательной среды к площади рабочей поверхности образцов.

Такое соотношение объема к площади привело к тому, что в течение всего времени экспозиции требование поддержания постоянства агрессивности среды не выполнялось. Было установлено, что в 1 – 2 ч раствор менял свой цвет с исходного коричневого на зеленый.

По результатам испытания установлено, что образование очагов питтинговой коррозии происходило уже на первом часу экспозиции, однако при данной методике испытаний скорость коррозии со временем замедляется и на длительных выдержках (более 200 ч) сквозных питтингов не обнаружено.

На третьем этапе для проведения сравнительных испытаний трёхслойного МВП в разных средах проводили параллельные испытания в 10%-ом растворе трихлорида железа и 5%-ом хлориде натрия. Контроль состояния производился визуальным и гравиметрическим методом. Цвет и прозрачность раствора хлорида натрия за время испытаний никак не изменялись, коррозионное разрушение протектора происходило слабо, признаков коррозии слоя АНС не обнаружено. При этом вес образца изменялся настолько мало, что в данном варианте исполнения образцов и методики испытаний корректно установить соответствие между скоростями коррозии не удастся.

Для обеспечения постоянного состава испытательной среды хлорида железа в четвертом и следующих этапах было принято решение производить замену рабочего раствора каждый час.

Естественные сквозные питтинги первого слоя косвенно (по появлению рыжего осадка на дне цилиндра) наблюдались с экспозиции 35 часов для образца с диаметром питтинга 5 мм и 50 часов для образца с искусственным питтингом 20 мм. На данном этапе также были произведены поперечные препарации образцов, на рисунке 2 представлено изображение препарированного образца, где отчетливо видно развитие «линзы».

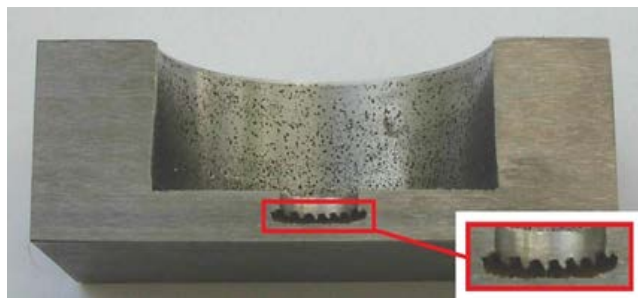


Рисунок 2 – Препарированный образец

Перфорации третьего слоя из АНС удалось достичь при полном удалении протектора, диаметре искусственного питтинга 22,2 мм, замене раствора каждый час и выдержке 146 ч.

Описанные особенности будут учтены в составлении новой методики, которая позволит получать результаты испытаний моно-, биметалла и МВП в круглосуточном режиме с применением контроля целостности рентгеновским методом. Для обеспечения данных требований разработан проект испытательного стенда, в которого заложены следующие принципы:

Возможность производить коррозионные испытания на большом количестве коррозионных сред (показатель кислотности рН от 1 до 12) в диапазоне температур от комнатной до 80°C;

Возможность контролировать коррозионное разрушение протекторного слоя в материалах в условиях расположения протектора под слоем основного материала;

Поддержание постоянной коррозионной активности среды во время всего времени проведения испытаний;

Возможность производить коррозионные испытания на образцах, которые в дальнейшем будут подвергаться механическим испытаниям (на растяжение и изгиб), содержащих и не содержащих сварной шов;

Контроль за коррозионным разрушением образца должен производиться непрерывно, без остановки эксперимента;

Возможность проводить коррозионные испытания на нескольких образцах одновременно.

### Литература

1. Евразийский патент № 016878 ЕАПВ. Многослойный материал повышенной коррозионной стойкости (варианты) и способы его получения, С23F 13/06 В 32В 7/02 / Розен А. Е., Лось И. С., Перельгин Ю. П. и др.; Выдан 30.06.2012, приоритет от 26.09.2008.
2. Опыт разработки и сертификации многослойных коррозионностойких материалов с «протекторной питтинг-защитой» / И.С. Лось, А.Е. Розен, Л.Б. Первухин и др. // Технические науки. Машиностроение и машиноведение. – 2014. – № 3
3. Grachev V.A., Rozen A.E., Dub A.V., Perelygin Yu.P., Safonov I.A., Korneev A.E., Kharina I.L., Kireev S.Yu., Rozen A.A., Ratsuk N.N. Innovative solution in the area of manufacturing multilayered composite materials by explosion welding for the atomic, chemical, oil and gas industry // Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations / Edited by M.I. Alymov, O.A Golosova. – Moscow: TORUS PRESS, 2018. – 79-80.
4. Киреев С.Ю., Лось И.С., Перельгин Ю.П. Исследования коррозионно-электрохимических свойств многослойного материала, полученного сваркой взрывом // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион, 2012. – № 4
5. ГОСТ 9.912 89. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.: Изд-во стандартов, 1993.

УДК 658.5.012.1:378.4:669.094

Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Рыбина Е.О.

## ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ЕГО ЗАДАЧ

**Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент каф. Инновационных материалов и защиты от коррозии, председатель ОСМУСС.

**Меньшиков Владимир Викторович** д.т.н., профессор каф. Инновационных материалов и защиты от коррозии

**Рыбина Евгения Олеговна** студентка 3 курса факультета инженерной химии, e-mail: rybina97@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

*Разработка системы подготовки химиков - технологов для лакокрасочной промышленности является приоритетным направлением в образовании. В статье представлена концепция пейнт-технологии и предложен вариант ее реализации. Рассматриваются различные методики подготовки специалистов в области технологии покрытий.*

**Ключевые слова:** зарубежное образование, лакокрасочная промышленность, химическая технология, инновационное развитие.

## INTRODUCTION OF INNOVATIVE EDUCATION IN THE FIELD OF COATING TECHNOLOGY, FOLLOWED BU THE DEFINITION OF ITS TASKS

Averina Y.M., Menshikov V.V., Rybina E.O.

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

*The development of a training system for chemical engineers for the paint industry is a priority in education .The article presents the concept of paint technology and offers a version of its implementation. Various methods of training of specialists in the field of coating technology are considered.*

**Keywords:** foreign education, paint industry, chemical technology, innovative development.

При задании инновационного вектора развития России экономический рост будет зависеть от инженерно-технических и научных кадров, которые должны быть подготовлены к организационной деятельности, свободно ориентирующиеся в экономике знаний[1].

Задачи нового подхода к подготовке инженеров-технологов встала в конце 90-х годов. В это время нами была предложена концепция инновационных "пейнт-технологий", наукоемких технологий лакокрасочной отрасли, относящейся к малотоннажной химии, по которой отрасль будет развиваться в ближайшие десятилетия, что подтвердилось в дальнейшем и актуально сегодня. Наиболее характерными направлениями "пейнт-технологий" для ЛКМ (лакокрасочных материалов) являются:

- Экологически безопасные и энергосберегающие ЛКМ (водные, порошковые, с высоким сухим остатком, радиационного отверждение);
- Современные технологии антикоррозионной защиты металлоконструкций, газо- и нефтепроводов, хранилищ;
- Гибкие блочно-модульные малоотходные схемы производства ЛКМ;
- Эффективные безотходные системы нанесения ЛКМ;

- ЛКМ для покрытий, со специальными свойствами (судостроение, авиационная промышленность, космос, наноматериалы и пр.)

Эта концепция была обсуждена и одобрена на совместном заседании представителей Минобрнауки РФ, РХО им. Д. И. Менделеева и Ассоциации лакокрасочных предприятий. Стало ясно, что эту концепцию невозможно реализовать без подготовки современных инженерных кадров.

Таким образом, встала задача разработки системы подготовки химиков-технологов, в частности для лакокрасочной промышленности, в соответствии с инновационным развитием экономики страны и мировыми тенденциями.

В 2002 году в " Основах политики Российской Федерации в развитии науки и техники до 2010 года. И дальнейшую перспективу", подписанных президентом РФ В.В. Путиным, указывается " Целью государственной политики в области развития Науки и технологий является переход к инновационному пути развития страны". Хотя, определение понятия инноваций было дано только в 2011 году (ФЗ -254), а в ЕС уже работают стандарты по инновационному менеджменту.

Этому были посвящены собрания заведующих родственными кафедрами в Санкт-Петербурге и Ярославле, а также совместная презентация РХТУ им Д.И. Менделеева и Высшей химико-

технологической школы (ныне Пражский химико-технологический университет), на полях международной конференции CHISA-2002 в Российском Центре науки и культуры в Праге.

За основу была взята программа МГТУ им. Баумана "Менеджмент высоких технологий", адаптированная к химическим технологиям. В РХТУ им Д.И. Менделеева была организована кафедра Управления технологическими инновациями, которая в течение 7-ми лет выпускала специалистов с квалификацией инженеров-менеджеров в области химической технологии и кафедра Композиционных материалов и технологии защиты от коррозии. Студенты, обучающиеся на данной кафедре, уже на ранних этапах обучения приступали к выполнению индивидуальных научных работ и участвовали в международных конференциях и в конкурсах студенческих научно-исследовательских работ и студенческих грантов. Ежегодно преподаватели кафедры организуют и принимают участие в международных научных конференциях, в том числе проходящих за рубежом.

При переходе к системе бакалавр-магистр, было решено готовить бакалавров в области материаловедения и защиты от коррозии и по направлению 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, объединив две кафедры в одну – Инновационных материалов и защиты от коррозии. (ИМиЗК) и параллельно с магистратурой направления 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов, открыть магистратуру по направлению 27.04.06 Организация и управление наукоемкими производствами по программе Управление инновационными проектами нефтегазохимического комплекса (НГХК).

Сегодня требуются выпускники, владеющие не только предметами и знаниями, в частности, в области защиты материалов от коррозии, ну и умеющие руководить проектами, знающие компьютерные технологии в области организационно-экономического моделирования, владеющие подходами к бизнес-планированию и знающие основы инновационного технологического маркетинга и коммерциализации инноваций. Именно такие дисциплины вошли в программу магистратуры[2].

В 2018 году на Ученом Совете РХТУ было принято решение об организации новой магистерской программы: «Основы проектирования энерго-ресурсосберегающих химических производств» по направлению 18.04.02 по Энерго- и ресурсосбережению. В этой программе планируется на (кафедре) ИМиЗК подготовка специалистов в области проектирования технологических покрытий. Одной из обязательных дисциплин является «Технология лакокрасочных покрытий»

Совершенно необходима тесная связь с предприятиями, что можно обеспечить проведением

практики или подготовкой выпускных квалификационных работ на основе организации базовых кафедр. Были открыты базовые кафедры в НПО Лакокраскокрытие г. Хотьково Московской области, и в НИЦ Курчатовский институт-ИРЕА г. Москва. Для практической инновационной деятельности на базе кафедры в 2010 году было открыто малое инновационное предприятия ООО «БИНАКОР-ХТ», которое успешно функционирует и в настоящее время. В его работе принимают участие студенты и аспиранты РХТУ.

Университет приглашает к знакомству студентов с зарубежными научными школами, поэтому группа студентов кафедры ИМиЗК последние 3 года посещали чешские города Прагу и Оставу, где знакомились с лабораториями родственных вузов и предприятиями. Участие представителей РХТУ в рабочей группе по науке, инновациям и образованию Мажправкомиссии Россия-Чехия позволили нам попасть в программу сотрудничества с чешскими партнерами и принять участие в создании Международного центра по трансферу технологий на базе Оставского технического университета.

В этом году во время пребывания в Оставе делегации от РХТУ был подписан новый договор о сотрудничестве между нашими ВУЗами, а так же рассмотрен вопрос о существовании совместных магистерских программ с выдачей двойных дипломов на базе программ, реализуемых на нашем факультете и кафедре ИМиЗК и металлургическом факультете VSB-TUO[3].

Создание и развитие инновационной инфраструктуры в РХТУ резко затормозилось в предшествующие 3 года из-за организационной нестабильности. Однако такая инфраструктура работает на кафедре ИМиЗК. Студенты привлекаются к выполнению проектов как по заказу министерств РФ, так и совместных работ с иностранными партнерами. Например, целесообразно на базе РХТУ создать центр технологических инноваций, аналогично созданному в Оставе. В дальнейшем, планируется развитие и воплощение наработок по данной структуре.

#### Список литературы:

1. Дьяконов Г.С., Иванов В.Г., Кондратьев В.В. Российский научно-образовательный центр в сфере химической технологии // Журнал «Высшее образование в России» №11— 2012г— с 48-56.
2. Меньшиков, В. В. Технологический маркетинг, коммерциализация и принципы реализации инноваций: учебное пособие / В. В. Меньшиков. Ю.М. Аверина, А.М. Зубарев - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017— 138 с. : ил. ; 8,02 усл.печ.л. - Библиогр.: с. 138.
3. Долгая О.И. Непрерывное образование в Чешской республике: предпосылки формирования системы.// Журнал «Отечественная и зарубежная педагогика» 2013— том 1— с 112-118

УДК 666.3.77.

Юнусов М.Ю., Бабаев З.К., Саидназарова И.С.

## ПОЛУЧЕНИЕ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЛЕССОВЫХ СУГЛИНКОВ

**Юнусов Миржалил Юсупович**, профессор Ташкентского химико-технологического института;

**Бабаев Забибулло Камиллович**, доцент Ургенчского государственного университета;

**Саидназарова Иродахон Саидназар кизи**, ассистент кафедры «Процессы и аппараты химической технологии», Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан, 100011, Ташкент, ул. А. Навои, д. 32, e-mail: [saiira\\_2012@mail.ru](mailto:saiira_2012@mail.ru).

*Приведены результаты лабораторных испытаний получения качественного гидроизоляционного керамического кирпича на основе низкосортного лессовидного суглинка. За счет рекомендации нового способа подготовки массы достигнуто улучшение параметров процесса формирования кирпича.*

**Ключевые слова:** клинкерный кирпич, лессовидный суглинок, вяжущее на основе лессовидного суглинка, пластичность, степень клинкерообразования, кирпичный шлак, фазовый состав, анортит, кристаболит, диопсид, структурообразование, эксплуатационные свойства.

## OBTAINING CLINKER BRICKS OF LOW-MELTING LOESSIAL LOAMS

Yunusov M.YU., Babayev Z.K., Saidnazarova I.S.

Tashkent chemical-technological institute, Tashkent, Uzbekistan

*In the article the results of laboratory research of obtaining qualitative waterproofing ceramic brick on the basis of low-grade loess like loam are resulted. As at the recommendation of a new way of preparation of weight it is reached improvements of parameters of process of formation of a brick.*

**Keywords:** clinker, loessial loam, the binder obtained on the basis of loessial loam, plasticity, the degree of clinker zing, broken brick, phase-composition, anorthite, cristobolite, diopside, structure formation, exploitation properties.

Истощение запасов качественных глин, а также их дефицитность вынудило специалистов разработать технологию получения клинкерного кирпича на основе широко распространенных лессовых глин. Получение клинкерного кирпича до начала XXI века осуществлялось на основе тугоплавких, белогучих глин, характеризующейся широким интервалом спекания. Клинкерный керамический кирпич является химически устойчивым и механически прочным строительным материалом. В химически агрессивных почвенно-климатических условиях этот материал является наиболее приемлемым, обладающим хорошими эксплуатационными свойствами. Как известно, получение такого материала связан с использованием высококачественного сырья [1], но имеется ряд работ, в которых показаны возможности использования низкосортных глинистых материалов в процессе получения высокосортного клинкерного кирпича с привлечением ряд модификаторов в малых количествах [2]. Результаты исследований Украинских учёных показала, что возможно получить клинкерный кирпич с применением лессовидных суглинков, при этом они рекомендовали ввести в состав глиняной массы до 30 % тугоплавких глин [3]. Наиболее важным компонентом сырья при производстве клинкерного кирпича – является оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ). Он снижает вязкость расплава, а достаточное его

содержание позволяет уменьшить деформацию изделий в процессе обжига. Легкоплавкие кирпичные глины имеют в своем составе недостаточное количество  $Al_2O_3$ , в связи с чем его содержание увеличивают путем добавления в шихту каолиновые глины. Оптимальное содержание  $Al_2O_3$  в шихте – 17-25 %. Глины не должны содержать оксида железа ( $Fe_2O_3$ ) более 6-8 %, так как в процессе обжига трехвалентный оксид железа под влиянием восстановительной среды при 1000 °С интенсивно переходит в двухвалентный оксид железа FeO (закись), который быстро вступает в реакцию с кремнеземом, образуя легко плавкий фаялит ( $2FeO \cdot SiO_2$ ). Вследствие этого на поверхности изделий образуется сплошная корка, препятствующая удалению углекислого газа. Для выгорания углерода необходимо уменьшать скорость нагрева кирпича в диапазоне 900-1100 °С. Если указанных условий не соблюдать, то отложившийся углерод может вызвать образование вздутий на поверхности изделий. Оксиды железа оказывают влияние и на окраску изделий после обжига. В зависимости от соотношения  $Fe_2O_3$  и FeO изделия окрашиваются от вишнево-красного до темно-фиолетового цвета. Глины должны содержать оксида кальция не более 7-8 %. Повышенное содержание CaO в глине обуславливает уменьшение интервала спекания. Углекислый газ, образующийся при разложении  $CaCO_3$ , может увеличить

пористость изделия. При повышенном содержании СаО в глине в начале процесса спекания могут происходить медленная усадка или расширение, а затем вследствие образования жидкой фазы – резкое плавление и деформация изделий, в особенности под нагрузкой (нижние ряды садки кирпича) на спекшейся поверхности образуются вздутия. Необходимо, чтобы СаО в глине находился в тонко распределенном состоянии. Оксид магния (MgO) в глинах должно быть 3-4 %. Щелочные оксиды (Na<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O) имеются в керамических глинах в количестве 1,5-4,5 %. Для оценки качества глиняного сырья используется кремнеземистый модуль. Хорошие глины для производства клинкера характеризуются кремнеземистым модулем 3-4,5. При его высоком значении возрастает хрупкость изделий, снижается их прочность и морозостойкость. При низком – возникают трудности при выпуске клинкера, так, как уменьшается интервал спекания в процессе обжига, увеличивается вероятность появления деформаций.

Анализ проведенных лабораторных испытаний показал, что для получения качественного керамического кирпича необходимо в состав массы вводить пластифицирующие добавки в количестве 5-20 %, в качестве которых, по данным авторов [4], можно рекомендовать бентонит или каолин. Анализ предварительных расчетных экономических данных показывает, что результаты такого решения могут привести к повышению себестоимости керамического кирпича на 20-30 %. С другой стороны, на практике могут возникнуть проблемы, связанные с получением однородной массы из-за наличия в составе керамических шихт двух и более компонентов [4]. Проведенный минералогический анализ показывает, что в составе исходного сырья содержатся минералы кварц, монтмориллонит, гематит, галлит, тенардит, слюда, гипс и др. Определение химического состава изучаемого суглинка проводилось классическими методами, результаты которого приведены в таблице 1.

Таблица 1.

## Химический состав лессовых суглинков Ярмыш

№ Пробы	Содержание оксидов, масс, %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п	Σ
1	52,75	11,92	0,56	3,91	16,52	2,7	0,49	2,33	1,43	7,38	100,00
2	59,2	11,2	0,45	5,67	13,52	3,07	1,6	1,88	1,02	2,39	100,00
3	61,3	10,6	0,39	6,96	15,60	2,34	0,30	1,85	0,52	0,12	100,00
4	53,75	11,92	0,56	3,91	16,52	2,7	0,49	2,33	1,43	7,38	100,00
5	58,2	11,2	0,45	5,67	13,52	3,07	1,6	1,88	1,02	2,39	100,00
6	60,3	10,6	0,39	6,96	15,60	2,34	0,30	1,85	0,52	0,12	100,00

Анализ гранулометрического состава показывает, что в составе исходного сырья преобладает грубодисперсная часть. Используя седиментационный анализ исходного сырья были сделаны выводы о том, что в водных средах наблюдается осаждение минералогических частей. При этом первым выпадает грубодисперсная часть состоящая из кварца, гематита, гипса. Также установлено, что имеющиеся в составе исходного сырья некоторые соли растворяются, о чем свидетельствует изменение значения показателя pH водной среды. В результате интенсивного перемешивания приготовленную суспензию разделяли на отдельные фракции методом отстаивания в течение 30-60 мин. Путем декантации выделены 3 фракции: 1-суспензия, состоящая из воды и растворившихся солей; 2- мелкодисперсная часть, состоящая, в основном, из глинистых минералов и 3-нижняя-грубодисперсная часть, включающая в себя более тяжелые минералы. По данным определений выход мелкодисперсной фракции составляет 20-30 %.

Таким образом, в результате применения фракционного разделения из низкосортного лессового суглинка в лабораторных условиях

выделено мелкодисперсная пластичная часть. Которая дальнейшим было использовано в качестве пластифицирующей составляющей керамической массы для приготовления клинкерного кирпича. Полученный по данной технологии образцы клинкерного кирпича, характеризуется улучшенными эксплуатационными свойствами: водопоглощение кирпича – 2,5-9,0 %; предел прочности при сжатии – 40-50 МПа; морозостойкость – 50-60 циклов; истираемость – 0,45-0,52 г/см<sup>3</sup>; химическая стойкость – 97,3-99,0 %.

## Список литературы

1. Исмаилов А.А., Отақұзиев Т.А., Исмаилов Н.П. вабошқалар. Ноорганик материаллар кимёвий технологияси. – Тошкент: Ўзбекистон, 2002. – 482 б.
2. Қосимов Э. Ўзбекистон курилиш ашёлари. – Тошкент: Ўқитувчи, 2003.-306 б.
3. Исмаилов А.А., Шерназарова М.Т., Якубов Т.Н. Стеновая керамика с использованием палеоглин и лессовых пород. – Тошкент. Фан, 1993. – 136 с.
4. Козлов А.В., Котляр В.Д. Повышение эффективности стеновой керамики// Тр. Межд. Научно-практической конференции «Строительство-98». – М., 2001. – С.88-89.



УДК 66.0:65.011.4

Шевцова С.И., Зубарев А.М., Меньшиков В.В.

## ОБЪЕДИНЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИ СОЗДАНИИ ИННОВАЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ

**Шевцова София Ильинична**, студентка 1 курса магистратуры факультета инженерной химии, e-mail: sphiapride1221@gmail.com;

**Зубарев Андрей Михайлович**, аспирант 4 года обучения кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: amzubarev@gmail.com;

**Меньшиков Владимир Викторович**, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*Целью настоящей работы является рассмотрение инновационного объединения предприятий в организацию кластерного типа для повышения экономической эффективности работы на предприятиях, в частности, перехода на новую прогрессивную технологию катодного электрофоретического осаждения на примере холдинга «Вертолеты России».*

**Ключевые слова:** инновация, объединения предприятий, электрофорез, катодное электрофоретическое покрытие, инновационное развитие, инжиниринг.

## ENTERPRISES ASSOCIATION IN THE CREATION OF INNOVATIONS IN COATING TECHNOLOGY

Shevtsova S.I., Zubarev A.M., Men`shikov V.V.

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

*The purpose of this work is to consider the innovative Association of enterprises in the organization of the cluster type to improve the economic efficiency of the enterprises, in particular, the transition to a new advanced technology of cathodic electrophoretic deposition on the example of the holding "Vertolety Rossii" (trans. «Russian Helicopters»).*

**Keywords:** Innovation, business combination, electrophoresis, cathodic electrophoretic coatings, innovative development, engineering.

Характерной чертой современного экономического развития в какой-либо сфере деятельности является переход наиболее развитых стран к новому этапу формирования инновационного общества — построению экономики, базирующейся преимущественно на генерации, распространении и использовании знаний, то есть инновационному развитию. Для осуществления инновационного прорыва необходима системная и экономически оправданная интеграция различных ресурсов, таких как кадровые, инвестиционные, организационные, финансовые, производственные, сырьевые и другие, а также их концентрация на решении ключевых задач инновационного развития по ведущим направлениям научно-технических целей страны [1].

С целью повышения экономического положения страны и ускорения темпов инновационного развития в сфере химической промышленности предлагается создать специализированный Центр, задачами которого будет разработка и создание производств широкой номенклатуры химической продукции и координирующих разработок для холдингов и корпораций производственных отраслей [2].

Процесс актуализации создания в Российской Федерации Инновационного Инжинирингового

центра химической технологии начался с обращения холдинга «Вертолеты России» к НПО «Лакокраспокрытие» с проблемой, связанной с получением качественного электрофоретического покрытия, применяемого для изготовления деталей вертолетной техники. Суть проблемы заключается в прекращении поставок из Риги в связи с санкциями в РФ фенолоформальдегидной смолы, которая является составляющей эмали, необходимой в процессе получения покрытия методом анодного электрофоретического осаждения. Именно этот способ электрофоретического осаждения антикоррозионного защитного покрытия на изделия применяется на большинстве отечественных заводах, в частности, относящихся к крупному холдингу «Вертолеты России» и некоторых других объединений, входящих в состав корпорации «Ростех». В следствии этого НПО «Лакокраспокрытие» было предложило не искать отечественной альтернативы смолы, а перейти на новую прогрессивную технологию — технологию катодного электрофоретического осаждения.

В технологии нанесения защитного покрытия методом катодного электроосаждения не участвует фенолоформальдегидная смола. Кроме того, подобное электрофоретическое покрытие обладает рядом дополнительных преимуществ. Так, катодные материалы используются в кислой среде,

поэтому щелочной гидролиз исключен, обеспечивая тем самым более долгий срок хранения материалов и больший срок службы покрытия. Получаемое катодфорезом покрытие более тонкое, и при этом с более высокими защитными свойствами, его возможно получать в светлых цветовых тонах, что особенно актуально в связи с развитием арктической воентехники [3].

Смена технологии по большей части заключается в разработке технологии катодного электроосаждения для получения фреттингостойких ЛКП. Для этого нужно разработать новую композицию, обеспечивающую фреттингостойкость покрытий и соответственно создать оборудование для её использования, а именно новую ванну для электрофореза, входящую в промышленную линию. За неимением в настоящее время отечественных лакокрасочных материалов для катодного электроосаждения необходимо также разработать новый материал для катодного электроосаждения и наладить его выпуск.

Итак, подобная разработка это масштабное мероприятие, требующее больших затрат и большого количества специалистов инженерных и химических областей прикладного и фундаментального профилей. В связи с этим и было предложено создать координирующую организацию для более быстрого и эффективного решения задачи.

В ходе анализа различных форм организаций и рассмотрения ряда организационно-управленческих моделей подобных инновационных координирующих объединений предприятий был сделан вывод, что наиболее успешная модель организации – структурная матрица, благодаря гибкой системе которой, специалисты выявляют, каким путем можно решить ту или иную проблему. Основной задачей является создание сетевой группы, которая будет ориентирована на потребности предприятий. Каждой области разработок соответствует определенная научно-исследовательская организация, готовая оказать научно-исследовательскую поддержку предприятиям, осуществляющих практической исполнение продукта [2]. Так, предприятия, готовые сотрудничать с холдингом, могут перенимать на себя определенные задачи подобно аутсерсинговым фирмам, однако на благоприятных для всех сторон условиях, подобно кластерным взаимоотношениям. Организационно-управленческая модель в виде

структурной матрицы для подобного Центра представлена на рисунке 1.

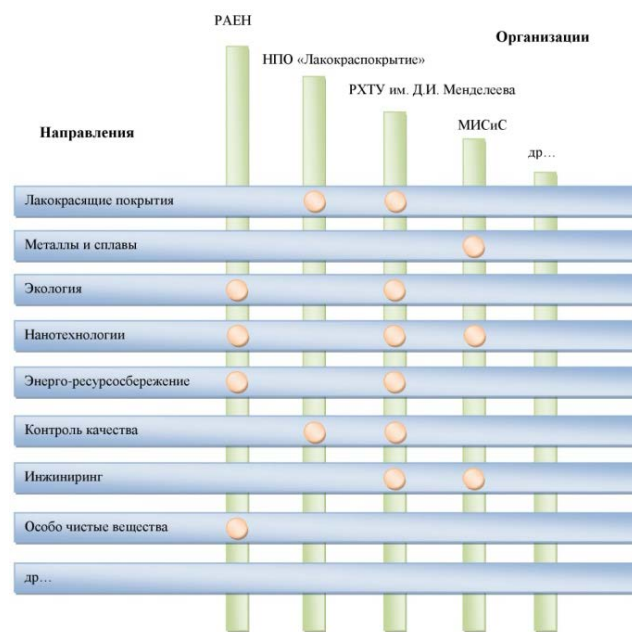
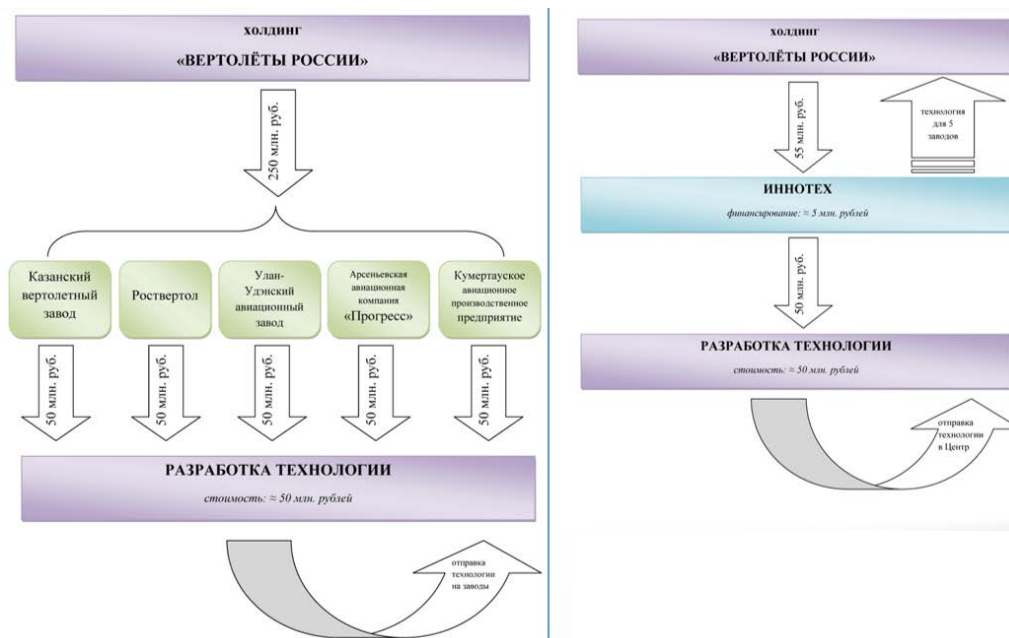


Рис. 1. Структурная матрица Инновационного Инжинирингового Центра [2]

Согласно данной модели, задачи, касательные разработки нового лакокрасящего материала, можно реализовать путем объединения в Центре научно-технических усилий НПО «Лакокраспокрытие» и РХТУ им. Д.И. Менделеева. У НПО «Лакокраспокрытие» холдинг «Вертолеты России» может приобрести и авторские разработки технологии ЛКМ для катодного электроосаждения, и фреттингостойких ЛКП для дальнейшего распространения на своих заводах. Эти закупки так же можно осуществить через специализированный Центр, аналогично предыдущей схеме. В свою очередь, НПО активно сотрудничает со некоторыми кафедрами РХТУ им. Д.И. Менделеева, где также активно ведутся разработки в данной области. Происходит генерация и обмен информацией, приводящие в итоге к выдаче одного итогового результата и распространению его сразу на все заводы холдинга-заказчика. Более наглядно процесс участия Центра в процессе разработки, закупки и внедрения технологии представлен на рисунке 2 в виде сравнения одного и того же процесса с участием инновационного объединения предприятий и индивидуальными силами.



**Рис. 2.** Сравнение процесса закупки и внедрения новой технологии индивидуально холдингом (слева) и с помощью Центра (справа)

Согласно проведенным расчетам средства, направленные на разработку технологии, благодаря сотрудничеству с подобным центром можно сократить практически в четыре раза. Единственное, что необходимо приобрести каждому заводу индивидуально окажутся ванны и их монтаж, то есть необходимое для собственного производства на заводе. Однако эти затраты незначительны на фоне экономических затрат на индивидуальное приобретение прогрессивной инновационной дорогостоящей технологии.

Так, координирующая организация, построенная на основе структурной матрицы, дает возможность выявить пересекающиеся области деятельности предприятий, готовых сотрудничать с ней, и актуальными направлениями нерешенных задач корпорации-заказчика, а также быстро найти максимально эффективное решение. В случае отсутствия организации, способной скоординировать задачи и способы их выполнения внутри объединенных «гигантов», входящие в них заводы, лишённые генерации знаний и центрального источника информации будут тормозить развитие холдингов и корпораций в целом, в связи с отсутствием в них инновационного развития. Содержание подобной организации при поддержке государства обойдется крупным компаниям в намного

меньшую сумму, нежели развитие научно-технических баз каждого завода в отдельности.

Кроме того, подобное инновационное предприятие может стать крупнейшим узлом информации и координации и оказывать услуги нескольким компаниям сразу, также включая взаимодействия между ними, тем самым стимулируя рост развития в промышленности в целом, а также повышения роли технических университетов как ключевых источников научного базиса и генерации идей.

#### Список литературы

1. Тебекин А.В. Динамика развития инновационного менеджмента как составляющей менеджмента организации. Часть 1 // Транспортное дело России, №6, 2011. С.202-206.
2. Шевцова С. И., Зубарев А. М., Меньшиков В.В. Подходы к созданию инновационного инжинирингового центра химической технологии // УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ: сб. науч. тр. Том XXXI, № 5 (186). — Т. 31. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва Москва, 2017. — С. 105–107.
3. Ваграмян, Т. А. Основные закономерности электроосаждения металлов и сплавов [Текст] : учебное пособие / Т.А. Ваграмян, Р.Г. Головчанская, К.М. Тютина. – М. : МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 47 с.

УДК 628.31: 628.34

Адудин И.А., Серов А.Н., Щербакова Л.А., Ваграмян Т.А.

## УТИЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ

**Адудин Игорь Александрович**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;  
**Серов Александр Николаевич**, к.х.н., главный технолог АО «Евроэкопласт»;  
**Щербакова Лариса Александровна**, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,  
email: lara.sherbakova@gmail.com;  
**Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

*В состав ряда растворов для гальванических процессов входят аминосодержащие соединения. Пример - современные щелочные электролиты для осаждения сплава цинк-никель. Аминосодержащие соединения образуют прочные хорошо растворимые комплексы с тяжелыми металлами, что значительно осложняет очистку сточных вод. В результате работы, была разработана технология очистки сточных вод, которая включает следующие стадии: предварительная реагентная обработка; электрохимическая очистка с использованием пористого электрода; финишная доочистка.*

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, сплав цинк-никель, пористый электрод, органосульфидный осадитель, тяжелые металлы.

## UTILIZATION OF WASTEWATER OF THE ZINC-NICKEL PLATING PROCESS

Aududin I.A., Serov A.N., Shcherbakova L.A., Vagramyan T.A.  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Several bathes for electroplating contain amine-based compounds. For example, modern alkaline electrolytes for deposition a zinc-nickel alloy. Amine-based compounds form strong, well-soluble complexes with heavy metals, which greatly complicates the purification of wastewater. As a result of the work, the wastewater treatment technology has been developed, which includes the following stages: preliminary reagent treatment; electrochemical cleaning using copper-plated carbon fiber; subsequent reagent post-treatment.*

**Keywords:** wastewater treatment, zinc-nickel alloy, porous cathode, organosulphides, heavy metals.

Цинк-никелевые покрытия широко используются в промышленности, особенно за рубежом, как защитные покрытия, вместо цинковых, поскольку обладают большей коррозионной стойкостью. В последние десятилетия был разработан ряд процессов электрохимического осаждения сплавов цинк-никель, содержащих в составе электролита органические соединения, образующие с ионами цинка и никеля довольно прочные комплексы. Такие процессы отличаются высокими технологическими параметрами, в частности позволяют получать блестящие покрытия или матовые покрытия с содержанием никеля в сплаве 12-14 процентов в широком диапазоне плотностей тока, что обеспечивает электрохимический характер защиты стали с повышенной защитной способностью. Можно отметить, что наличие в современных электролитах аминок комплексов значительно осложняет процесс очистки промышленных стоков, что затрудняет возможность использования упомянутых процессов.

Возможным способом очистки промышленных стоков и посвящена данная работа. Был проведен ряд экспериментов с различными реагентными методами очистки. В частности была опробована двухстадийная реагентная обработка, состоящая из окисления органических лигандов и

последующего осаждения тяжёлых металлов. В результате экспериментов удалось установить, что с помощью реагентных методов удаётся снизить концентрацию тяжёлых металлов в промывных водах до предельно допустимых концентраций, однако при этом происходит значительное разбавление стоков и требуется большой расход относительно дорогих реагентов. Эти обстоятельства позволяют предположить, что использование лишь реагентных методов является неприемлимым решением. В связи с этим мы попытались использовать комбинированный реагентно-электрохимический метод. Он заключался в предварительном окислении органических аминов, а затем электрохимическим извлечением значительного количества цинка и никеля для последующей утилизации и затем доведением до ПДК [1] оставшихся в растворе ионов цинка и никеля с помощью реагентных методов. По данным анализа одного из предприятий в Нижнем Новгороде, использующем современный электролит для получения покрытий цинк-никель, содержание в ванне улавливания ионов  $Zn^{2+}$  составляет 3,3 г/л, а  $Ni^{2+}$  - 0,7 г/л. Концентрацию ионов цинка и никеля в воде определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония) методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии по

предварительно построенным калибровочным графикам. Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции химического элемента от его концентрации в растворе. Для построения калибровочного графика использовали стандартные растворы цинка с концентрацией 10, 50, 100, 250, 500 и 1000 мг/л, стандартные растворы никеля с концентрацией 10, 50, 100, 250, 500 и 1000 мг/л.

Учитывая низкие концентрации металла, в качестве катода использовался пористый углеродный материал марки КНМ. Характеристики материала представлены в таблице 1.

Процесс проводили при интенсивном перемешивании раствора. Было обнаружено, что без предварительной обработки углеродного материала процесс осаждения металлов происходит с большими затруднениями, причём никель из исследуемых растворов практически не осаждается даже при температурах 70 – 80 °С.

Наилучшие результаты с точки зрения извлечения металлов из раствора были получены на

поверхности углеродного материала покрытого медью [2]. Процесс электролиза проводили при постоянном напряжении на электролизёре. Выход сплава по току на графитовом материале уменьшался по мере уменьшения концентрации ионов цинка и никеля в растворе. Если его значение уменьшалось до 30 %, электролиз прекращали.

Металлизированный катод обеспечил снижение концентрации никеля в 2, а цинка – в 15 раз по сравнению с исходным содержанием в стоке. Тем не менее, остаточные концентрации значительно превышали ПДК, а увеличение длительности электролиза не приводило к дальнейшему снижению концентраций ИТМ.

Совместное использование предварительного реагентного окисления органики и электрохимического извлечения на металлизированном катоде позволяет добиться полного извлечения ионов цинка и более чем четырехкратного снижения концентрации ионов никеля (таблица 2).

Таблица 1. Характеристики углеродного материала КНМ

Марка	Содержание углерода, %	Толщина слоя, мм	Поверхн. плотность, г/м <sup>2</sup>	Объем пор суммарный, см <sup>3</sup> /г
КНМ	99,5 ± 0,2	1,5-4,0	200-500	0,49-0,58

Таблица 2. Результаты очистки сточных вод различными методами

Ионы металлов	Исходная концентрация, мг/л	Концентрация после очистки, мг/л		
		Электрохимическое извлечение на пористом катоде	Электрохимическое извлечение на пористом металлизированном катоде	Электрохимическое извлечение на пористом металлизированном катоде с предварительным реагентным окислением
Zn <sup>2+</sup>	3316	2934	218,7	0
Ni <sup>2+</sup>	755	702	354,8	164

Вода, полученная в результате двухстадийной обработки, может быть доочищена с помощью органосульфидных соединений. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты трехстадийной очистки сточных вод

Ионы металлов	Конц-я после электролиза, мг/л	Конечная конц-я, мг/л
Zn <sup>2+</sup>	0	0
Ni <sup>2+</sup>	164	0

## Вывод

Разработан метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, которые находятся в стоках в виде аминных комплексов, включающий стадии предварительного окисления, электрохимического

извлечения ИТМ [3] на пористом металлизированном катоде и реагентной доочистки органосульфидными соединениями.

## Список литературы

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ГН 2.1.5.1315-03 [Текст]: гигиен. нормативы. – М.: Минздрав России, 2003.
2. RU2328551. (Publ.2008). Способ меднения полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон.
3. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.М. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1979. 320 с.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXII**

**№ 13 (209)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9