

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 5

Москва
2021

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 XXXV,
У78 № 5 (240). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 186 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам теории и практики обработки поверхности, защиты от коррозии, стандартизации и современным методам оценки качества и соответствия процессов и покрытий, их метрологического обеспечения, менеджмента и управления рисками и др. Представлены статьи, посвященные разработке концепций управления инновационными компаниями и коммерциализации наукоёмких технологий в области обработки поверхности и защиты от коррозии

Материалы сборника представлены для обсуждения на Всероссийской конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии посвящённой году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в 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

Содержание

Функциональные металлические и неметаллические покрытия

Аверкиев И.К., Бакиева О.Р., Решетников С.М.

ИЗМЕНЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Cu-Mn И Cu-Ni В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНАМИ С РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ.....10

Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА НА СОСТАВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ12

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Ротарь И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ14

Алешина В.Х., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Новоточинова А.С.

ЧЕРНЫЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ16

Белова В.С., Балмасов А.В., Киселёв А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ.....18

Болд А., Фогель Л.А., Сасыкова Л.Р.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ20

Бывшева О.С., Лучкин А.Ю.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПЛЕНКИ ИФХАН-154 КАК СПОСОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ.....23

Василенко О.А., Сое Хтет У, Глебова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ПО МЕТОДУ АКИМОВА АДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОДКИСЛЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА.....25

Дроздов Д.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОЧИСТКИ ОТВЕРСТИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ПЕРЕД МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ.....27

Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Графушин Р.В., Ваграмян Т.А.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИИ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ФОСФОР29

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

ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНВЕРСИОННЫХ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ31

Янгуразова А.З., Киреев С.Ю.

К ВОПРОСУ О ПОИСКЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ КАДМИЕВОМУ ПОКРЫТИЮ.....34

Киреев С.Ю., Киреева С.Н., Янгуразова А.З., Фролов А.В., Анопин К.Д.

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ Cd(24)-In И Cd(33)-Sn36

Колесникова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 ОТ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ Ti, Zr-СОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ.....39

Савицкая С.А., Митько Д.В., Бардина О.И., Григорян Н.С., Абрашов А.А.

ПЕРЕЗАРЯДКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ К ХИМИЧЕСКОМУ МЕДНЕНИЮ41

Новоточинова А.С., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Мазурова Д.В.

ФОСФАТИРОВАНИЕ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ43

Перельгин Ю.П., Jaskula Marian

ЗАВИСИМОСТЬ pH ПРИКАТОДНОГО ПРОСТРАНСТВА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА.....45

Савостина Н.И., Латышев А.В., Зайцев А.Е.

ПРАКТИКА ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОРОШКОВОГО НАНЕСЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ.....47

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Ваграмян Т.А.

ПАССИВИРОВАНИЕ МАГНИЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ И/ИЛИ ЛАНТАНА.....49

Солопчук М.С., Бардина О.И., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Шмелькова П.О.

РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ52

Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НИКЕЛИРОВАНИИ.....54

Фролов А.В., Киреев С.Ю.

РЕВЕРСИВНЫЙ ГАЛЬВАНСТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА57

Хазанов Н.А., Писарев Д.А., Солонин М.Д., Аснис Н.А., Григорян Н.С.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА (ВПЯМ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ60

Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Щербакова Е.А., Абрашов А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ В РАСТВОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ62

Чугунов Д.О., Кузенков Ю.А., Олейник С.В.

БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг665

Малий И.В., Поляков Н.А.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-АЛМАЗ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА67

Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Поляков Н.А.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ.....68

Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А., Французова Т.П.

ЩЕЛОЧНЫЕ БЕСЦИАНИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ БРОНЗИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ70

Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА И КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ72

Ингибиторы коррозии

Авдеев Я.Г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ, УСТОЙЧИВЫХ К НАКОПЛЕНИЮ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)75

Гайдукова С.К., Решетников С.М.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И АДСОРБЦИИ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ78

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ CORTEC VPCL-36981

Ковалюк Е.Н.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПИРАЗОЛИНАМИ84

Панова А.В., Авдеев Я.Г.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА КОРРОЗИЮ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СМЕСИ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИНГИБИТОР НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИАЗОЛА.....86

Полынский И.В., Князева Л.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ89

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

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА В РАСТВОРЕ ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ.....92

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

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ИЗ РАСТВОРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ95

Семилетов А.М.

**ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ОТ АТМОСФЕРНОЙ
КОРРОЗИИ98**

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

**ДВУХСТАДИЙНАЯ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В
РАСТВОРАХ ФОСФОНАТОВ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ.....101**

Томский И.С., Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н.

**ОЦЕНКА АГРЕССИВНОСТИ ДОБЫВАЕМЫХ СРЕД ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ ОТ
КОРРОЗИИ ПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ.....104**

Цветкова И.В., Лучкин А.Ю.

**КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ НА ОСНОВЕ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ
ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ.....107**

Цыганкова Л.Е., Урядникова М.Н., Родионова Л.Д., Шель Н.В.

**ЗАЩИТА СТАЛИ СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В ХЛОРИДНОЙ
СРЕДЕ109**

Кузенков Ю.А., Олейник С.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ112**

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

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МГ90 ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ..114

Франк И.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С.

**ИНГИБИРОВАНИЕ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАСТВОРАХ ФИТИНОВОЙ
КИСЛОТЫ117**

Шеин А.Б., Плотникова М.Д.

**ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА – ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ
КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ119**

Управление технологическими инновациями

Абаева Е.А., Аверина Ю.М.

**УСТОЙЧИВОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИННОВАЦИЙ, А ТАКЖЕ ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
С ПОМОЩЬЮ НАНОТЕХНОЛОГИЙ.....123**

Гусева Н.В., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В.

**О ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКЕ НЕФТЕГАЗО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА126**

Мысик Д.А., Богомоллов Б.Б.

**АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ВЫБОРА СИСТЕМЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ
МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКИ.....128**

Пахомова М.И., Лозинский А.В., Ефимов В.Н., Кучин Д.П. РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕРНИСТОЙ КОРРОЗИИ НА УСТАНОВКАХ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ.....	131
Пушкарева Ю.Д., Богомолов Б.Б. МОДЕЛИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЗНАНИЙ В СИСТЕМЕ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	135
Шарапова И.И., Меньшиков В.В., Болдырев В.С., Новикова А.А. УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ИННОВАЦИЯМИ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ИНДУСТРИИ.....	137
Елистраткина В. О., Меньшиков В. В., Зубарев А. М., Абузярова Ю.Р., Болдырев В.С. ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В СОЗДАНИИ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ КРАСОК.....	141
Аверина Ю.М., Орлов В.А., Пушкарева Ю.Д. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА СПИРТОВОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ	144
Купенко А.С., Аверина Ю.М., Ермоленко Б.В., Солдатенок М.В. ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ.....	146
Шевцова С.И., Меньшиков В.В. КОНЦЕПЦИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МОДЕЛИ ИННОВАЦИОННОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ИННОВАЦИЯМИ НА МЕЖДУНАРОДНОМ УРОВНЕ	149
Абузярова Ю.Р. Зубарев А.М. ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛКМ	153
Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Ситников И.А. ПЛАНИРОВАНИЕ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИННОВАЦИЙ В СФЕРЕ ВОДОПОДГОТОВКИ	156

Техническое регулирование и управление качеством

Абрашов А.А., Невмятулина Х.А. ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ЗАЩИТЕ ОТ КОРРОЗИИ В СООТВЕТСТВИИ С ПРОФЕССИОНАЛЬНЫМИ СТАНДАРТАМИ	160
Абрашов А.А., Минь Тхань Ч., Невмятулина Х.А. ВЫБОР ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА БЕСХРОМАТНЫХ ПОКРЫТИЙ	162
Борисов И.С., Графушин Р.В. ПРИМЕНЕНИЕ ДИАГРАММЫ ИСИКАВЫ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПРИЧИН НИЗКОГО КАЧЕСТВА ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ.....	164

Дунаева Д.Д., Комарова С.Г., Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ	166
Комарова С.Г., Миндиярова Ю.Р. КОМПЛЕКСНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ СРЕДСТВ И МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ	168
Комарова С.Г., Миндиярова Ю.Р. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	170
Абрашов А.А., Папаева А.А., Григорян Н.С., Невмятулина Х.А. КОНТРОЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ	172
Полякова Л.В., Василенко О.А., Комарова С.Г. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ	174
Резчикова П.С., Комарова С.Г., Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю. ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЛОКУЛЯНТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЕ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК ..	176
Полякова Л.В., Малюгина А.С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРА В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ	178
Вагапов Р.К. АНАЛИЗ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ	180
Полякова Л.В., Гладкова С.С. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ, ЭТАЛОНЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ .	183

Функциональные металлические и неметаллические покрытия

УДК 620.193

Аверкиев И.К., Бакиева О.Р., Решетников С.М.

ИЗМЕНЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Cu-Mn И Cu-Ni В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНАМИ С РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Аверкиев Игорь Кронидович, аспирант, младший научный сотрудник, e-mail: averkiev1997@mail.ru;

Бакиева Ольга Ринатовна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Решетников Сергей Максимович, д.х.н., старший научный сотрудник;

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия

426067, Удмуртская республика, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34

Проведен сравнительный анализ влияния ионов азота и кислорода на химический состав и электрохимические свойства сплавов Cu-Ni, Cu-Mn. По результатам исследования показано, что изменение электрохимического поведения сплавов Cu-Ni, Cu-Mn обусловлено не только с образованием новых химических соединений, но и сегрегацией на поверхность металлов более электроотрицательных, чем медь.

Ключевые слова: медные сплавы, поверхность, ионное облучение, электрохимическое поведение, пассивация.

CHANGE IN CORROSION PROPERTIES OF CU-MN AND CU-NI ALLOYS AS A RESULT OF EXPOSURE TO IONS WITH DIFFERENT CHEMICAL ACTIVITIES.

Averkiev I. K., Bakieva O.R., Reshetnikov S. M.

Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

A comparative analysis of the influence of nitrogen and oxygen ions on the chemical composition and electrochemical properties of Cu-Ni, Cu-Mn alloys was carried out. It was shown that the change in the electrochemical behavior of the Cu-Ni, Cu-Mn alloys is due not only to the formation of new chemical compounds, but also to the segregation of metals on the surface that are more electronegative than copper.

Keywords: copper alloys, surface, ion irradiation, electrochemical behavior, passivation.

Введение

Для изучения влияния обработки поверхности ионами с различной химической активностью, определенный интерес представляют сплавы меди, которые широко используются как конструкционные материалы [1, 2]. С точки зрения коррозионно-электрохимического поведения значительный интерес представляют сплавы меди с марганцем и никелем. Данные сплавы состоят из меди, электроположительного металла, для которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ В}$ и из электроотрицательных металлов, марганца и никеля, для которых окислительно-восстановительные потенциалы соответствуют значениям $E_0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.05 \text{ В}$ и $E_0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ В}$. В связи с этим в первую очередь окисляются атомы марганца и никеля с образованием оксидной (гидроксидной) пленки, что приводит к пассивации и уменьшению анодных токов [3]. При облучении ионами азота и кислорода, которые обладают разной химической активностью и, как следствие, оказывают разное влияние на структуру и химический состав поверхности.

Ожидается, что при одинаковых параметрах облучения ионами кислорода и азота разница в химической природе имплантируемых ионов приведет к изменению коррозионных свойств сплавов Cu-Mn и Cu-Ni. Поэтому целью данной работы являлось исследование изменений в химическом составе, а также изучение коррозионно-электро-

химических свойств поверхности сплавов Cu-Mn и Cu-Ni после облучения ионами кислорода и азота. Было предположено два вероятных механизма действия на поверхность ионов азота и кислорода:

1) Химически активные ионы кислорода вносят изменения преимущественно в химический состав.

2) Ионы азота вносят структурные изменения в поверхность, без образования азотной фазы.

Экспериментальная часть

Проведена серия экспериментов по облучению поверхности сплавов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ ионами азота и кислорода в импульсно-периодическом режиме. Облучение проводили в ионно-лучевой установке на базе сверхвысоковакуумного поста УСУ-4 с источником ионов «Пион-1М» в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов 1 мс и частотой следования 100 Гц, плотностью тока в импульсе 100 мкА/см^2 , флюенс 10^{17} ион/см^2 , энергия ионов азота и кислорода составляла 20 кэВ.

Коррозионно-электрохимические исследования необлученных и облученных образцов проводили путем снятия анодных потенциодинамических кривых в боратно-буферном растворе при $\text{pH} = 7.4$. Использовали потенциостат EcoLab 2A-500. Растворы готовили на дистиллированной воде. Аэрация растворов естественная, температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Использовалась стандартная электрохимическая ячейка типа ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный. Скорость сканирования потенциала при снятии потенциодинамических кривых 2 мВ/с. Перед

снятием анодных потенциодинамических кривых образцы после погружения в растворы поляризовались при потенциале 1100 мВ в течение 10 – 15 минут для снятия первичной воздушно-оксидной пленки.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты электрохимических исследований сплавов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$. Для сплава $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ (рис.1а) облучение ионами азота приводит к снижению тока в области активного растворения, и образец плавно подвергается пассивации, по сравнению с необлученным образцом. Так же наблюдается более ранний переход в состояние перепассивации. В

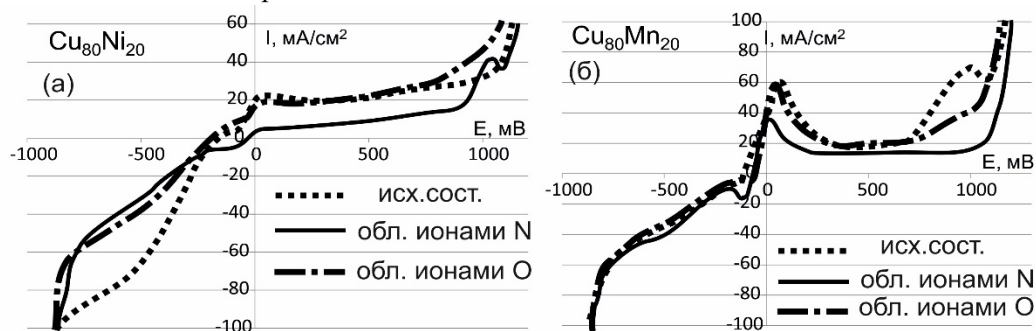


Рис. 1 Потенциодинамические кривые образцов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ (а) и $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ (б) в боратном буферном растворе при pH = 7,4 до и после облучения ионами азота и кислорода

Для случая облучения ионами кислорода сплава $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ в анодной области ожидаемый положительный эффект от ионной имплантации не был достигнут. Это видно из увеличения анодных токов в образце после облучения. Возможно, что рост анодного тока стал следствием разрыхления поверхности при имплантации и сегрегации никеля.

Ситуация для сплавов состава $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ схожа с $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ сплавом. Исходя из данных коррозионных исследований, можно сделать предположение, что облучение кислородом активирует поверхность сплава, вероятно, способствует переходу марганца в раствор. Ожидалось, что большое количество оксидов марганца на поверхности улучшит коррозионные свойства образца, но поляризационные кривые облученного и необлученного образцов идентичны в области пассивного состояния, более того, перепассивация для облученного образца наступает несколько раньше, чем для необлученного.

Выводы

На основании проделанной работы были сделаны следующие выводы.

1) Проведенные исследования позволяют сделать предположение о влиянии облучения кислородом и азотом на катодные процессы, в частности на катодное электрохимическое восстановление кислорода до гидроксильных групп. Показано что возникает смещение реакции, которое возможно вызвано образованием гидроксильных ионов на поверхности сплава - активных центров, адсорбирующих либо воду, либо кислород, либо оба компонента.

катодной области после облучения плотности тока ниже по модулю, что говорит о торможении катодного процесса, в частности происходит восстановление кислорода до гидроксильных групп.

Для сплава $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ в катодной области существенных изменений поляризационной кривой не выявлено, что говорит о слабом влиянии облучения на катодные процессы. После облучения ионами азота токи в области активного растворения выше, однако, увеличен отрезок потенциалов пассивации по сравнению с необлученным образцом. Вероятно, эти процессы связаны с сегрегацией марганца на поверхность образцов.

2) Наиболее благоприятное влияние на коррозионную стойкость было выявлено для сплава $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ нейтральной среде после облучения ионами азота. Токи анодного растворения в сравнении с необлученными образцами уменьшились в два раза и потенциал перепассивации сместился в более положительную область, что говорит об улучшении защитных свойств.

3) На образцы состава $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ в катодной области имплантация ионов азота и кислорода оказывает меньшее влияние, чем на образцы $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$. Предполагается, что образование соединений марганца на поверхности образцов в результате ионного облучения не позволяет добиться улучшения защитных свойств.

Работа выполнена по плану НИР с частичной финансовой поддержкой проекта Президиума РАН № 18-10-2-25. Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН

Список литературы

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002, 336 с.
2. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 564 с.
3. Kear G., Barker B.D., Stokes K., et al. Electrochemical Corrosion Behaviour of 90—10 Cu—Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes// J. Appl. Electrochem. 2004. Vol 34. № 7. P. 659-669.

УДК 621.357.7

Адудин И.А., Орлова К.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА НА СОСТАВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Адудин Игорь Александрович, аспирант, e-mail: iadudin@bk.ru;

Орлова Ксения Александровна, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Шелухин Михаил Александрович, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

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

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

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

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

Исследовано влияние мольного соотношения компонентов электролита на содержание никеля в покрытии. Установлено, что при оптимальных мольных соотношениях Ni^{2+}/Zn^{2+} и $Ni^{2+}/L-15$ в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм² состав получаемого покрытия изменяется незначительно и находится в допустимом диапазоне содержания никеля 12-14 масс. %. С увеличением концентрации ионов Zn^{2+} в растворе внешний вид покрытия ухудшается. Выявлено, что покрытия сплавом Zn-Ni с оптимальным содержанием никеля (12-14 масс. %) формируются в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 5 А/дм² при рабочей температуре 20-25 °С.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав цинк-никель, Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, гальванотехника, обработка поверхности.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE CONCENTRATION OF THE SOLUTION COMPONENTS ON THE COMPOSITION OF THE ZINC-NICKEL ALLOY ELECTROPLATING

Adudin I.A., Orlova K.A., Sheluhin M.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

The influence of the molar ratio of the electrolyte components on the nickel content in the coating is studied. It was found that at optimal molar ratios Ni^{2+}/Zn^{2+} and $Ni^{2+}/L-15$ in the range of current densities from 0.2 to 5.0 A / dm², the composition of the resulting coating changes insignificantly and is in the permissible range of nickel content of 12-14 wt. %. With an increase in the concentration of Zn^{2+} ions in the solution, the appearance of the coating deteriorates. It was found that the coatings with the Zn-Ni alloy with the optimal nickel content (12-14 wt. %) are formed in the range of current densities from 0.2 to 5 A / dm² at an operating temperature of 20-25 °C.

Keywords: electrodeposition, zinc-nickel alloy, Zn-Ni, alkaline electrolyte, corrosion protection, electroplating, surface treatment.

Для защиты стальной основы от коррозионных разрушений под действием условий окружающей среды наиболее часто применяются гальванические цинковые покрытия, благодаря их высокой защитной способности. Вместе с тем, в связи с довольно большой разницей стандартных электрохимических потенциалов цинка и железа и при наличии условий для начала процесса коррозии, цинковое покрытие подвергается довольно быстрому разрушению. В связи с чем, оно не применяется в условиях морской среды, где до сих пор широко используются токсичные кадмиевые покрытия, с 2011 года уже запрещенные целым рядом европейских государств [1].

С целью увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий было предложено их легирование металлами подгруппы железа, в частности никелем. При введении в состав цинковых покрытий 12-14 масс. % никеля наблюдается существенное увеличение их коррозионной стойкости, благодаря сближению

электрохимических потенциалов цинка и железа, без потери электрохимического характера защиты стальной основы.

В связи с вышеизложенным, в последние годы покрытия сплавом Zn-Ni приобрели большое значение в промышленности, т.к. они обладают большей коррозионной стойкостью, лучшими механическими свойствами и сопоставимой защитной способностью в сравнении с цинковыми покрытиями, а также меньшей токсичностью в отличие от кадмиевых покрытий [2-3].

Однако, получение цинк-никелевых покрытий заданного состава несколько затрудняется тем фактом, что совместное электроосаждение этих металлов относится к процессу, так называемого аномального соосаждения, т.е. в паре цинк-никель происходит предпочтительное осаждение цинка, как более электроотрицательного элемента, процесс осаждения никеля затормаживается [4]. Поэтому, для получения цинк-никелевых покрытий заданного состава в

электролиты цинк-никелирования вводят специальные вещества, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с никелем и способствующие облегчению разряда ионов цинка на поверхности катода. Одними из таких веществ являются органические азотосодержащие органические соединения, в частности алифатические амины.

Кроме всего прочего, необходимо отметить тот факт, что отечественные предприятия вынуждены использовать импортные композиции для получения гальванических цинк-никелевых покрытий в связи с тем, что российские разработки не нашли широкого применения из-за проблем со стабильностью состава сплава и низкой стабильности электролитов[5]. Использование же импортных технологий сопровождается большим количеством рисков, возросших в настоящее время в связи с осуществлением жесткой санкционной политикой.

В данной работе был исследован щелочной электролит для электроосаждения сплава цинк-никель

на основе органического аминоксодержащего лиганда (L-15) с молекулярной массой, не превышающей 500 единиц следующего состава моль/л: Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1-0,2; NaOH 2,0-4,0; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L-15 0,15-0,9.

Исследовано влияние мольного соотношения компонентов электролита на содержание никеля в покрытии. С увеличением концентрации ионов Zn^{2+} в растворе внешний вид покрытия ухудшается.

Определены оптимальные мольные соотношения Ni^{2+}/Zn^{2+} и $Ni^{2+}/L-15$ в электролите. Установлено, что при оптимальных мольных соотношениях Ni^{2+}/Zn^{2+} и $Ni^{2+}/L-15$ в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм² состав получаемого покрытия изменяется незначительно и находится в допустимом диапазоне 12-14 масс. %. Выявлено, что покрытия сплавом Zn-Ni с оптимальным содержанием никеля (12-14 масс. %) формируются в диапазоне плотностей тока от 0,2 до 5 А/дм² при рабочей температуре 20-25 °С.

Таблица 1

Зависимость содержания никеля в покрытии от мольного отношения Ni^{2+}/Zn^{2+} и $Ni^{2+}/L-15$ при катодной плотности тока 1 А/дм² и температуре 22°С

Мольное отношение Ni/Zn	Мольное отношение Ni/L-15			
	0,2 (0,03 Ni^{2+} , 0,15 L-15)	0,1 (0,03 Ni^{2+} , 0,3 L-15)	0,05 (0,03 Ni^{2+} , 0,6 L-15)	0,033 (0,03 Ni^{2+} , 0,9 L-15)
0,15 (0,03 Ni^{2+} , 0,2 Zn^{2+})	14,2	13,0	11,8	11,7
0,2 (0,03 Ni^{2+} , 0,14 Zn^{2+})	14,3	13,3	13,1	12,7
0,3 (0,03 Ni^{2+} , 0,1 Zn^{2+})	15,0	14,8	15,3	13,9

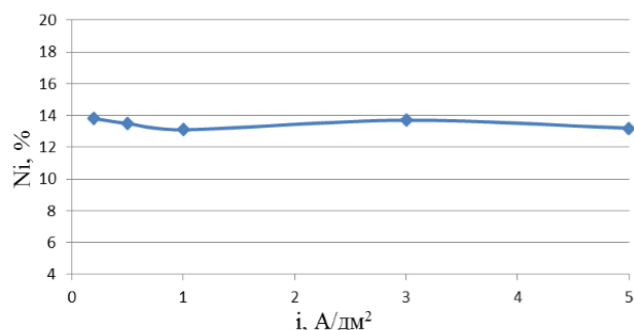
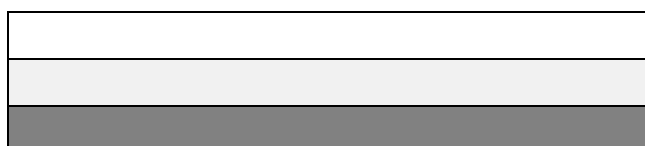


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии, полученном из электролита с оптимальным соотношением Ni^{2+}/Zn^{2+} и $Ni^{2+}/L-15$ от плотности катодного тока

Таким образом, определен оптимальный состав щелочного аминоксодержащего электролита для получения покрытий сплавом Zn-Ni с

содержанием никеля в покрытии 12-14 масс. %: Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,14; NaOH 2,8; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L-15 0,3.

Список литературы

1. Поправка к химическому регламенту Европейского союза REACH (EC) No 1907/2006 «О производстве и обороте химических веществ, испытаниях продукции» (утв. Еврокомиссией с декабря 2011 года)
2. K.O. Nayana, T.V.Venkatesha, Effect of ethyl vanillin on Zn-Ni alloy electrodeposition and its properties // Bull Mater Sci. 2014. Vol. 37. P. 1137–1146.
3. H.Faid, L. Mentar, M.R.Khelladiet al. Deposition potential effect on surface properties of Zn-Ni coatings // Surf Eng. 2017. Vol. 33. P. 529–535.
4. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice // Academic press New York and London. 1963. Vols. 1 and 2. 719 p.
5. Alkaline zinc-nickel alloy plating baths: pat. US 5417840. United States. заявл. 21.10.93; опубл. 23.05.95. 8 p.

УДК 621.357.7

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Ротарь И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Алешина Венера Халитовна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: aleshinavh@gmail.com;

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

Ротарь Иван Андреевич, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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, ингибирующие и выравнивающие добавки.

RESEARCH OF THE PROCESS OF GALVANIC COPPER HOLES OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S., Rotar I.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 throwing power and characteristics of coatings deposited therein.

Key words: printed circuit boards, metallization of through holes, copper electrodeposition, throwing power, inhibiting and leveling additives.

Введение

Одной из наиболее сложных из множества стадий процесса производства печатных плат (ПП) 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 немецкими и шведскими компаниями. В настоящее время ведущие отечественные производители печатных плат используют продукцию 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 многослойных печатных плат (МПП) [1].

Настоящая работа выполнена в рамках НИР кафедры ИМиЗК по разработке импортозамещающей технологии электроосаждения меди в сквозных отверстиях ПП и посвящена исследованию влияния ингибирующих и выравнивающих добавок на рассеивающую способность (РС) сернокислого электролита меднения отверстий МПП.

Для определения значений РС исследуемых электролитов использовалась ячейка Херринга-Блюма. Режим процесса: плотность тока $i = 1 \text{ A/дм}^2$, продолжительность 60 минут, температура 20-26°C [2].

Экспериментальная часть

С учетом литературных рекомендаций [2, 3] и результатов предварительных экспериментов в качестве объекта исследования был выбран электролит меднения сквозных отверстий, содержащий (г/л): 60 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 220 H_2SO_4 (96 %); 0,12 NaCl ; 0,5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (базовый состав) с добавлением ингибирующих и выравнивающих добавок.

Из литературы известно, что ингибирующая добавка представляет собой соединение из класса полигликолей или полиспиртов [4, 5]. Экспериментально было установлено, что наиболее благоприятное влияние на рассеивающую способность сернокислого электролита меди

оказывает полиэтиленгликоль ПЭГ 4000. Было исследовано влияние выравняющих добавок из класса феназиновых красителей [6, 7], обозначенных нами как В-1, В-2, В-3, В-4 и В-5, при концентрации их в электролите 0,001-0,015 г/л в сочетании с ПЭГ 4000 1 г/л на РС электролита (рис. 1).

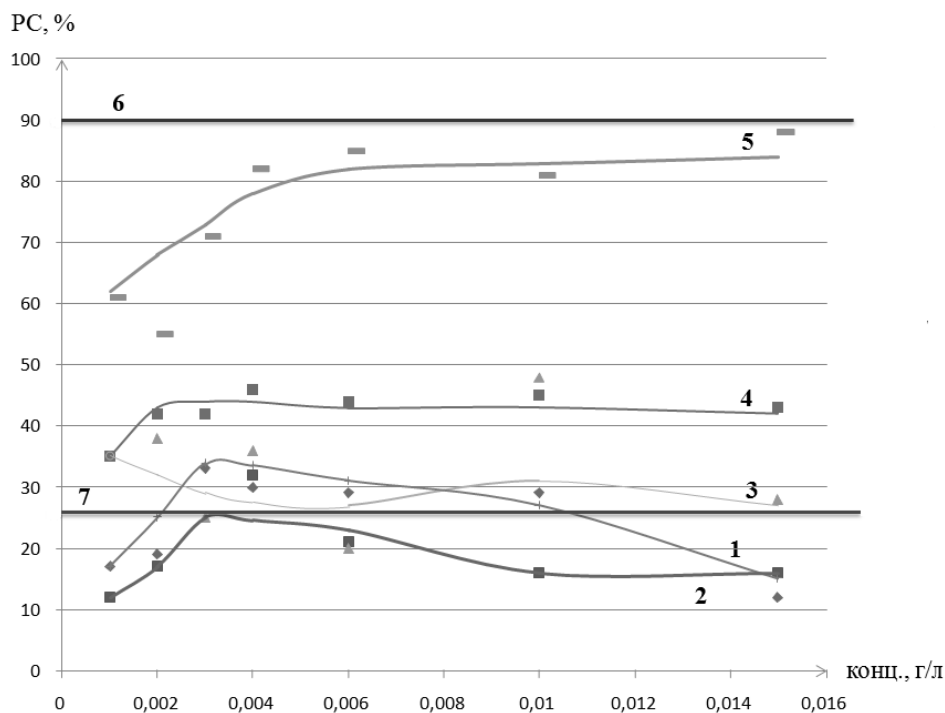


Рис. 1. Зависимость РС электролита от концентрации выравняющих добавок: 1 – В-1, 2 – В-2, 3 – В-3, 4 – В-4, 5 – В-5, 6 – зарубежный аналог, 7 – базовый состав

Из приведенного графика, видно, что максимальная и стабильная РС во всем исследованном диапазоне концентраций характерна для добавки В-5. С учетом полученных результатов в качестве выравнителя выбрана добавка В-5, которая характеризуется более широким диапазоном рабочих концентраций, для обеспечения технологичности работы электролита и позволила приблизиться к РС зарубежного аналога.

Выводы

Разработан сернокислый электролит меди сквозных отверстий печатных плат, содержащий (г/л): 60 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 220 H_2SO_4 (96 %), 0,12 NaCl , 0,5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в качестве ингибитора – ПЭГ 4000 1 г/л, в качестве выравняющей добавки – В-5, не уступающий зарубежному аналогу по рассеивающей способности: 88% и 90% соответственно.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-027».

Список литературы

1. Чернышов А. Классы точности печатных плат и современные технологии // Печатный монтаж. 2009. № 6. С. 18-21.
2. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. – 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1981. 269 с.
3. 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.
4. James Watkowski, Maria Nikolova. Process for electrolytically plating copper // Patent USA US7575666B2.
5. Randal D. King, Eda R. Montgomery. High-throw acid copper plating using inert electrolyte // Patent USA US5174886A.
6. Issa S. Mahmoud. Additive plating bath and process // Patent USA US4954226A.
7. Elie H. Najjar, Mark Lefebvre, Leon R. Barstad, Michael P. Toben. Method of electroplating uniform copper layers // Patent USA US20120318676A1.

УДК 620.197.2

Алешина В.Х., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Новоточинова А.С.

ЧЕРНЫЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Алешина Венера Халитовна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: aleshinavh@gmail.com;

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

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

Новоточинова Анастасия Сергеевна, магистр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

Данная работа посвящена изучению процесса формирования черных никельсодержащих покрытий на стальной поверхности и исследованию влияния различных факторов на качество формирующихся покрытий, а именно параметров процесса и последующей термообработки. Изучен химический состав, определены защитная способность и стойкость к истиранию данных покрытий.

Ключевые слова: электрохимическое никелирование, черные никельсодержащие покрытия, черные защитно-декоративные покрытия, солнечные коллекторы, светопоглощающие покрытия, гелиоприемные устройства.

BLACK NICKEL-CONTAINING COATINGS FOR SOLAR COLLECTORS

Aleshina V.Kh., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Novotochinova A.S.

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

This work is devoted to the study of the process of formation of black nickel-containing coatings on a steel surface and the study of the influence of various factors on the quality of the formed coatings, namely, the parameters of the process and subsequent heat treatment. Studied the chemical composition, determined the protective ability and abrasion resistance of these coatings.

Key words: electrochemical nickel plating, black nickel-containing coatings, black protective and decorative coatings, solar collectors, light-absorbing coating, solar receiving devices.

Введение

Черные металлические покрытия применяются для защитно-декоративной отделки в различных отраслях промышленности вместо черных конверсионных покрытий (оксидных, фосфатных и др.), что обусловлено их более высокой твердостью и прочностью.

Черные металлические покрытия также широко применяются в качестве свето- и теплопоглощающих покрытий в электронно-оптических системах для снижения рассеянного светового фона, а также в преобразователях солнечной энергии в тепловую для энергоемких устройств. Отдельно следует отметить возможность нанесения светопоглощающих покрытий на внешние бликующие при яркой внешней засветке детали авиационной техники находящиеся в поле зрения пилотов. Чаще всего на поглощающие поверхности гелиоприемных устройств наносят черное хромовое покрытие, которое придает поверхности необходимые оптические характеристики. Серьезными недостатками процесса хромирования являются его высокая энергоемкость и высокая токсичность как электролитов хромирования, так и самих хромовых покрытий. Кроме того, черные хромовые покрытия из-за высокой пористости плохо защищают сталь от коррозии [1].

В последние годы в качестве достойной

альтернативы хромовым все чаще используются черные покрытия на основе никеля, поскольку такие покрытия обеспечивают не только оптические характеристики и эстетический вид, но и эффективную защиту от коррозии. Черный цвет этих покрытий обусловлен диспергированными в массе металлического никеля гидроксидами цинка и сульфидов никеля и цинка [2].

Известные процессы осаждения черных функциональных покрытий не удовлетворяют современным требованиям по защитной способности, коррозионной стойкости, износостойкости, пластичности и оптическим характеристикам покрытий, а также адгезии к металлу основы, особенно при нанесении на сталь. Кроме того, эти технологии предполагают обязательное предварительное нанесение на стальную основу медного или никелевого подслоя, и толщина черного слоя не превышает 0,5-1,0 мкм. Коррозионная стойкость определяется коррозионной стойкостью подслоя, нанесенного под черное покрытие.

В литературе имеются немногочисленные данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав и свойства получаемого покрытия, однако механизм осаждения «черного никеля» не исследован.

Таким образом, исследование процесса электрохимического осаждения черных

никельсодержащих покрытий, нахождение степени влияния различных факторов на характеристики получаемых покрытий является актуальной научно-технической задачей.

Экспериментальная часть

В данной работе была изучена возможность получения черных никельсодержащих покрытий с помощью двух режимов: стационарный и ступенчатый. В первом случае покрытия осаждались при постоянной плотности тока i в течение заданного времени τ . Во втором случае значение плотности тока с каждой минутой увеличивалось от i_1 на Δi ($\Delta i = 0,01$ А/дм²) до значения i_2 в течение времени τ_1 , а затем скачкообразно повышалось до значения i_3 и оставался неизменным на протяжении времени τ_2 (рис. 1).

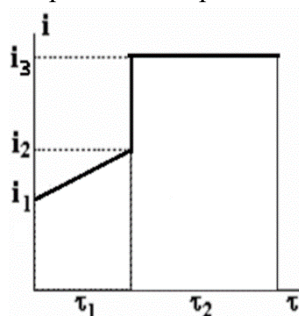


Рис. 1. Изменение плотности тока с течением времени при ступенчатом режиме электроосаждения

С учетом литературных рекомендаций [3, 4] и результатов предварительных экспериментов в качестве объекта исследования был выбран электролит никелирования, содержащий (г/л): 100 NiSO₄·7H₂O; 40 ZnSO₄·7H₂O; 15 (NH₄)₂SO₄; 7 NaH₂PO₂; 25 H₃BO₃. Было выявлено, что компактные покрытия черного цвета формируются при плотности тока $i_k = 0,5$ А/дм², продолжительности процесса $\tau = 15$ мин и рН 4-5 единиц.

Установлено, что термообработка при 180-220°С в течение 90-120 мин улучшает свойства покрытий, осажденных при стационарном режиме. Таким образом, по защитной способности и стойкости к истиранию черные покрытия, полученные при стационарном режиме электроосаждения, с последующей термообработкой не уступают хроматным покрытиям.

При ступенчатом режиме осаждения большое влияние на формирование качественного черного покрытия оказывает скачок плотности тока. Покрытия получали сперва при постепенном увеличении плотности тока от значения $i_1 = 0,01$ А/дм² до значения $i_2 = 0,10$ А/дм² в течение времени $\tau_1 = 10$ минут, а затем повышали до значения i_3 и

проводили электролиз в течение времени $\tau_2 = 5$ минут. На первой стадии происходит осаждение промежуточного слоя светлого никельсодержащего покрытия, обеспечивающего хорошее сцепление с подложкой; на второй стадии — черного никельсодержащего покрытия. По результатам экспериментов был определен оптимальный скачок плотности тока $i_3 = 1,75-2$ А/дм². Износостойкость и защитная способность черных никельсодержащих покрытий без термообработки несколько выше данных показателей покрытий, полученных при стационарном режиме. После термообработки значения износостойкости и защитной способности снижаются.

Также установлено, что черные покрытия, осажденные при стационарном режиме электроосаждения, содержат в основном никель (19%), цинк (75%) и фосфор (5%). В то время как покрытия, осажденные при ступенчатом режиме, состоят из цинка (83%), никеля (13%) и серы (4%).

Выводы

Таким образом, за счет изменения стационарного режима осаждения на ступенчатый, удалось улучшить прочность сцепления получаемых покрытий к стальной подложке, а также увеличить стойкость к истиранию и защитную способность без применения дальнейшей термообработки покрытий.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-027».

Список литературы

1. Дингверт Б. Чёрное хромирование цинка и его сплавов с последующей финишной обработкой в пассивационном растворе на основе трехвалентного хрома // Гальванотехника и обработка поверхности, 2009. Т. 17. № 1. С. 38-48.
2. Takadouma J. Black coatings: a review // The European physical journal applied physics, 2010. Vol. 52. No 3. P. 401-408.
3. Saher Shawk, Sana Mikhail. Black Nickel Coatings for Solar Collectors // Materials and Manufacturing Processes, 2000. Vol. 15. No 5. P. 737-746.
4. Cui G., Li N., Li D., Zheng J., Wu Q. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coatings // Surface & Coatings Technology, 2006. Vol. 200. P. 6808-6814.

УДК 544.6

Белова В.С., Балмасов А.В., Киселёв А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ

Белова Валерия Сергеевна, аспирант, младший научный сотрудник, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

e-mail – valeria_bel@mail.ru

Балмасов Анатолий Викторович, д.т.н., проф., Ивановский государственный химико-технологический университет.

Киселёв Алексей Николаевич, к.х.н., научный сотрудник, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

Представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств плёнок диоксида титана с добавками порфиринов и фталоцианинов. Показано, что введение тетракарбоксифталоцианината меди или тетракарбоксифталоцианината алюминия в вводный раствор для анодного окисления на основе NH_4F приводит к увеличению фото-ЭДС с 25 мВ до 65 мВ.

Ключевые слова: фотоэлектрохимические свойства, диоксид титана, порфирины, фталоцианины, фотоэлектрическая поляризация.

STUDY OF PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE FILMS WITH ADDITIVES OF PORPHYRINS AND PHTHALOCYANINES

Belova V.S.¹, Balmasov A.V.¹ Kiselev A.N.²

¹ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

² G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

The results of a study of the photoelectric properties of titanium dioxide films with additives of porphyrins and phthalocyanines are presented. It was shown that the introduction of copper tetracarboxyphthalocyaninate or aluminum tetracarboxyphthalocyaninate into the feed solution for anodic oxidation based on NH_4F leads to an increase in the photo-EMF from 25 mV to 65 mV.

Keywords: photoelectrochemical properties, titanium dioxide, porphyrin, phthalocyanine, photoelectric polarization.

В настоящий момент перспективным направлением в области создания новых функциональных материалов является исследование пористых наноструктурированных оксидов переходных металлов, среди которых особый интерес представляет диоксид титана. Это обусловлено рядом его функциональных свойств, таких как смачиваемость, биологическая совместимость, сенсорные и оптические свойства, фотокаталитическая активность. Такие свойства позволяют использовать наноструктурированный диоксид титана в качестве электродного материала газоселективных и каталитически активных мембран, фотокатализаторов окислительных процессов, фотоэлектрических преобразователей. Одним из методов его получения является анодное окисление, с помощью которого на поверхности металлического титана можно сформировать слой диоксида титана. Образование нанопористых плёнок диоксида титана, обладающих высокой фотоактивностью, позволяет найти им применение в создании новых источников электрической энергии, материалов для органической электроники. Одним из методов повышения фотоактивности таких плёнок является их сенсibilизация органическими

красителями. Наиболее перспективными в этом плане органическими красителями являются макрогетероциклические соединения (МГЦ), а именно: порфирины, порфиразины, фталоцианины, гетеропорфирины, которые привлекают всё большее внимание в качестве сенсibilизаторов для DSSC (dye-sensitized solar cells – сенсibilизированных красителем ячеек) благодаря большим молярным коэффициентам поглощения и возможности структурной модификации, позволяющей варьировать электрохимические и фотофизические свойства [1]. В настоящее время в литературе приведено ограниченное число публикаций, где описано влияние структуры макрогетероциклического соединения на полупроводниковые и фотоэлектрические свойства плёнок диоксида титана, сформированных путём анодного окисления металлического титана. Важной проблемой в создании эффективных фотоактивных плёнок диоксида титана является направленный поиск, синтез МГЦ и их модификация, создание новых электролитов для анодного окисления титана, способов иммобилизации МГЦ на наноструктурированном диоксиде титана и исследование их влияния на величину фототока. Не

менее важной проблемой является получение на поверхности диоксида титана нанотрубок, нанопроволок и наностержней, что обеспечивает прямой путь для транспорта электронов и приводит к подавлению рекомбинации электронов и дырок [2]. Для увеличения степени адсорбции МГЦ на поверхности диоксида титана необходимо варьировать структуру данных соединений, вводить арильные или гетарильные заместители, влияющие на степень искажения плоскости макроцикла, вводить якорные группы (карбокисильные, фосфорильные, гидрокисильные, сульфонильные, силильные).

Целью данной работы является целенаправленный синтез и модификация МГЦ с последующим изучением их влияния на величину фототока. Для повышения фотоактивности диоксида титана нами были синтезированы и очищены следующие порфирины: ([2-(ди-*n*-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-*n*-бутоксифосфит, (5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-*n*-бутоксифосфит, 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфиринат марганца, 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат титанила, которые вводили непосредственно в диметилсульфоксидный электролит для анодного окисления.

Также были синтезированы и очищены фталоцианины - тетракарбокситфалоцианинат меди и тетракарбокситфалоцианинат алюминия, которые вводили в водный раствор для анодного окисления на основе NH_4F .

Для исследования электрохимических свойств плёнок, сформированных на поверхности диоксида титана методом анодного окисления, был использован метод фотоэлектрической поляризации (ФЭП). Данный метод основан на явлении внутреннего фотоэффекта, наблюдаемом при освещении электрода, находящегося в электролите [3]. Измерения фототока и напряжения, возникающих при постоянном освещении электрода, проводили с помощью цифровых приборов ЦЦ-300.

В качестве исследуемого электрода использовали титановый дисковый электрод с пленкой диоксида титана на его поверхности, образованной в процессе анодного окисления. Вспомогательным электродом служила платинированная платина. Измерения ФЭП проводили в растворе фонового электролита, в качестве которого использовали 0,2 М Na_2SO_4 .

Фото-ЭДС титанового электрода после анодного окисления в течение 60 минут в диметилсульфоксидном ($U = 40\text{В}$) растворе без добавки порфиринов составляет -25 мВ, а с добавками

значение падает до 0,2-0,5 мВ, что, вероятно, связано с формированием на поверхности титанового электрода порфириновой плёнки с дырочной проводимостью и появлением антагонизма.

Исследуемые порфирины являются не водорастворимыми, что также влияет на формирование плёнки. Например, использование дейтеропорфирина, который является водорастворимым, приводит к значению Фото-ЭДС в -62 мВ [4].

Введение тетракарбокситфалоцианината меди или тетракарбокситфалоцианината алюминия в водный раствор для анодного окисления на основе NH_4F приводит к увеличению фото-ЭДС с 25 до 65 мВ. Установлено, что увеличение времени анодного окисления с 15 до 60 минут практически не влияет на фото-ЭДС, значения которого находятся в интервале 60–65 мВ. Увеличение напряжения так же практически не влияет на фото-ЭДС. Значения фото-ЭДС при увеличении напряжения в процессе анодного окисления диоксида титана с 3 В до 20 В находятся в интервале 60–65 мВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» и ФГБУН ИХР РАН им. Г.А. Крестова

Список литературы

1. Qin, C. Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Challenges / C. Qin, W.-Y. Wong, L. Han // Chem. Asian J. – 2013. – Vol. 8. – P. 1706-1719.
2. Albu, S.P. Self-Organized, Free-Standing TiO_2 Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications / S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki // Nano Letters. – 2007. – Vol. 7. – P. 1286-1289.
3. Вакалов, Д. С. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств порошкового оксида цинка // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2010. – № 3 (24). – С. 46-49.
4. Инасаридзе, Л. Н. Анодное окисление титана во фторидсодержащих электролитах на основе этиленгликоля и диметилсульфоксида: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03: защищена 02. 12. 2013 / Инасаридзе Лиана Нодаровна. – Иваново: ИГХТУ, 2013. – 131 с. – Библиогр.: с. 96–107. – 61:14-5/1168.

УДК 620.197.3; 621.7.029

Болд А., Фогель Л.А., Сасыкова Л.Р.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Болд Амангуль^{1,2}, научный сотрудник лаборатории электрохимии и коррозии ИТКЭ им. Д.В.Сокольского, докторант 2 курса химии и химической технологии, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, e-mail: b.amangul@inbox.ru

Фогель Лидия Алексеевна¹ - к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимии и коррозии «ИТКЭ им. Д.В.Сокольского»

¹АО «Институт Топлива, Катализа и Электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, 050010, ул. Д. Кунаева, 142

Сасыкова Лариса Равильевна², к.х.н., профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Постоянно возрастающие требования к защитным покрытиям с антикоррозионными свойствами приводят к необходимости совершенствования процесса их формирования. Для этого необходимы надежные, легко определяемые критерии защитных свойств и качества формируемых антикоррозионных покрытий. На сегодняшний день предложено большое количество методов оценки защитных свойств антикоррозионных покрытий на поверхности металла [1, 2]. Поскольку все процессы коррозии обусловлены протеканием электрохимических реакций, для оценки и контроля защитных свойств антикоррозионных покрытий могут быть использованы электрохимические методы [3], которые характеризуется высокой экспрессностью и точностью измерений. Данная работа посвящена разработке легко определяемого критерия оптимальных условий формирования фосфатных и оксидно-циркониевых покрытий на железе методом циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: фосфатные покрытия, оксидно-циркониевые покрытия, вольтамперометрия, коррозионная стойкость, адгезия.

DETERMINATION OF PROTECTIVE PROPERTIES OF ANTICORROSION COATINGS ON STEEL BY VOLTAMMETRIC METHODS

Bold A.^{1,2*}, Fogel L.A.¹, Sassykova L.R.²

¹D.V. Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry, 142, D. Kunaev str., 050010 Almaty, Kazakhstan

²Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi ave., 050040, Almaty, Kazakhstan

Constantly increasing requirements for protective coatings anticorrosive properties result in a need to improve the process of their formation. For this purpose, reliable easily defined criteria for the protective properties and quality of the formed anti-corrosion coatings are necessary. To date, a large number of methods have been proposed for assessing the protective properties of anticorrosion coatings on a metal surface [1, 2]. Since all corrosion processes are due to the occurrence of electrochemical reactions, electrochemical methods can be used to control the protective properties of anticorrosion coatings [3], which is characterized by high expressivity and accuracy of measurements. This work is devoted to the development of an easily defined criterion for optimal conditions for the formation of phosphate and oxide-zirconium coatings on iron using the cyclic voltammetry method.

Keywords: phosphate coatings, zirconium oxide coatings, voltammetry, corrosion resistance, adhesion

Предлагаемый нами подход к определению коррозионной стойкости фосфатных покрытий основан на сравнении циклических вольтамперных кривых, полученных на обновленной поверхности железного электрода, с аналогичными кривыми, полученными на поверхности с антикоррозионным покрытием. Согласно экспериментальным данным, на циклических вольтамперных кривых, полученных на обновленном железном электроде в катодной области при потенциале -0,9В, наблюдается максимум тока, обусловленный восстановлением гидроксидных соединений железа, образующихся на

поверхности электрода при анодной поляризации. (Рисунок 1).

Максимум тока при $E = -0,9$ В был использован для оценки коррозионной стойкости фосфатных покрытий. Согласно рисунку 1а при последовательном снятии циклических вольтамперных кривых на поверхности железного электрода без покрытия наблюдается рост тока максимума при $E = -0,9$ В. А на поверхности с осажденным фосфатным покрытием (рисунок 1б) данный максимум тока отсутствует.

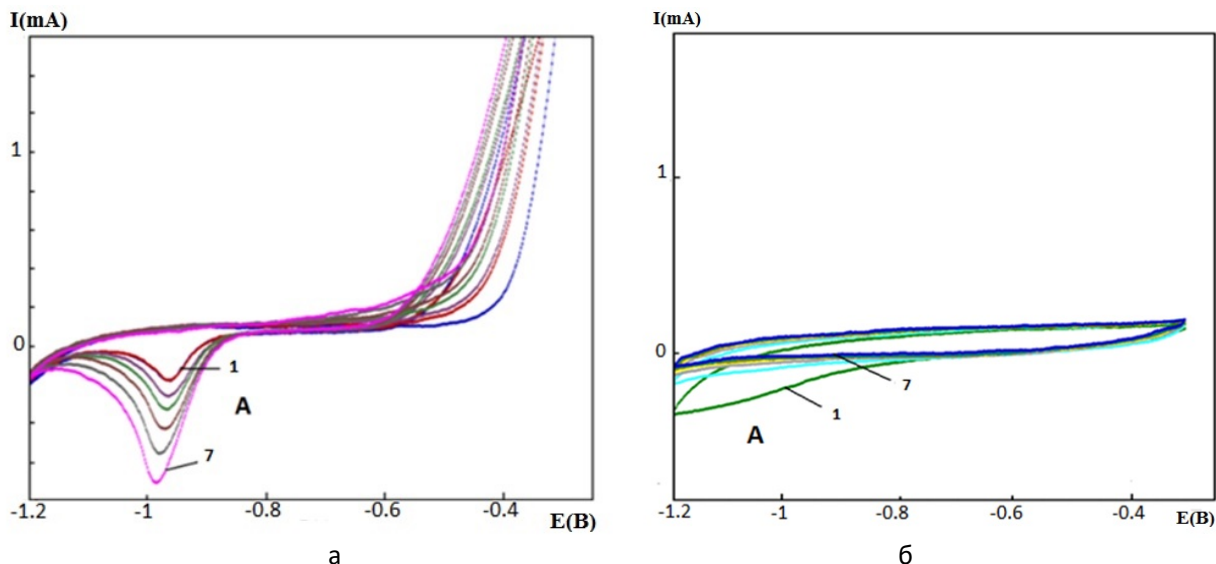


Рисунок 1 - Циклические вольтамперные кривые полученные на железном электроде без фосфатной пленки (а) и в присутствии фосфатной пленки (б)

В качестве альтернативы фосфатным покрытиям в последнее время все чаще стали использоваться наноразмерные керамические покрытия, преимуществом которых является меньшая энергоёмкость и технологичность по сравнению с фосфатными покрытиями [4]. Использование метода циклической вольтамперометрии позволило получить независимую информацию о процессах, протекающих на железных образцах при осаждении оксидно-циркониевых покрытий, и одновременно оценить степень их коррозионной стойкости. Коррозионную стойкость формируемых оксидно-циркониевых покрытий определяли по току ионизации железного электрода при определенном потенциале. Циклические вольтамперные кривые снимали в области потенциалов от -0,3 В до -1,2 В. Результаты электрохимического исследования позволили установить оптимальный состав раствора для нанесения покрытия из оксида циркония, содержащего, помимо ионов циркония (IV), ионы молибдена (VI) и вольфрама (VI). На рисунке 2 показано влияние концентрации Mo(VI) на циклические вольтамперные кривые (а) и изменение тока ионизации (б) железного электрода при постоянной концентрации Zr(IV) и W(VI) и разных концентрациях Mo(VI).

Согласно рисунку 2 увеличение концентрации молибдена (VI) с 0,01 до 0,15 г/л в электролите состава: 0,3 М Na₂SO₄ + 0,2 г/л Zr (IV) + 0,15 г/л W(VI) способствует резкому снижению тока ионизации с 1,2 до 0,35 мА. Дальнейший рост концентрации вольфрама (VI) не приводит к заметному изменению тока ионизации железного электрода.

В таблице 1 сопоставлены токи ионизации железного электрода при потенциале -0,3 В от состава электролита.

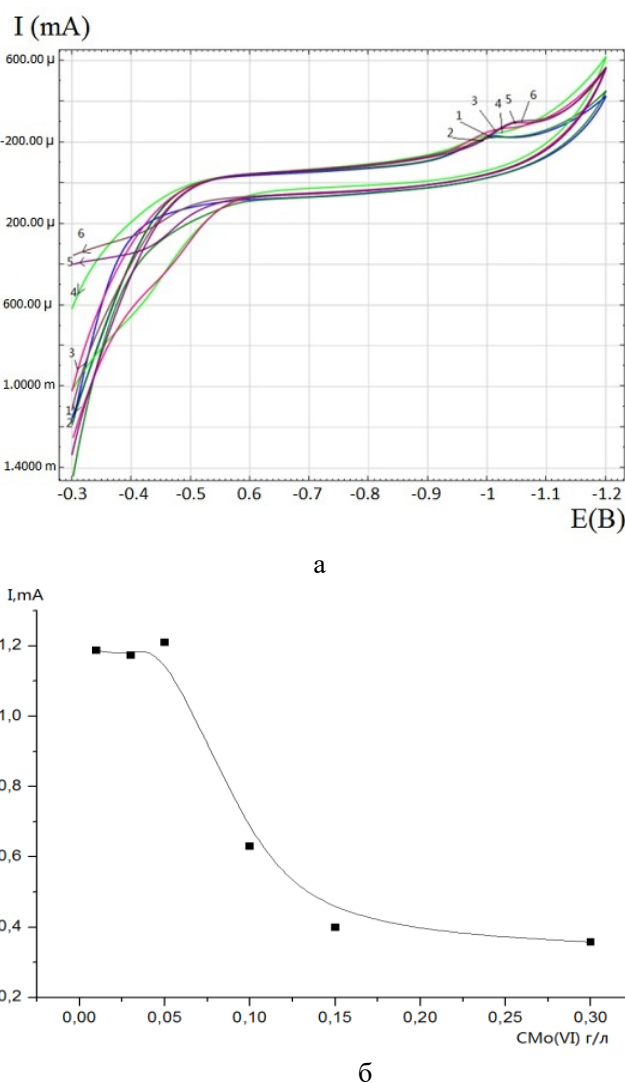


Рисунок 2 - Циклические вольтамперные кривые (а) и зависимость тока ионизации (б) при постоянном потенциале железного электрода в 0,3М Na₂SO₄+0,2г/л Zr(IV) + 0,15 г/л W(VI) от концентрации Mo(VI)

Таблица 1 – Влияние состава электролита на ток ионизации железного электрода при потенциале -0,3 В

Состав электролита	Ток ионизации, мА
0,3 М Na ₂ SO ₄ + 1,0 г/л Zr(IV)	3,3 - 1,5
0,3М Na ₂ SO ₄ + 0,2 г/л Zr(IV) + (0,01- 0,2) г/л Мо(VI)	0,75 – 0,25
0,3М Na ₂ SO ₄ +0,2 г/л Zr(IV)+ 0,01 г/л Ni(II)+0,05 г/л Мо (VI)	0,5
0,3М Na ₂ SO ₄ +0,2 г/л Zr (IV) + 0,15 г/л W(VI)	0,9
0,3М Na ₂ SO ₄ + 0,2 г/л Zr (IV)+ 0,075г/л W(VI) + Мо (VI) (0,01 – 0,3) г/л	1,3-0,4
0,3М Na ₂ SO ₄ + 0,2 г/л Zr (IV)+ 0,15 г/л W(VI)+ (0,01 – 0,3) г/л Мо(VI)	1,2-0,35

Согласно таблице 1 оптимальным электролитом для осаждения оксидно-циркониевого покрытия является состав: 0,2 г/л Zr (IV)+ 0,15 г/л W(VI) + 0,15 г/л Мо(VI), в котором наблюдается наименьший ток ионизации железного электрода. Полученные наноразмерные покрытия обладали высокой коррозионной стойкостью и хорошей адгезией к поверхности железной основы. Закономерности изменения коррозионной стойкости оксидно-циркониевых покрытий, определенные электрохимическим методом, с высокой степенью коррелируют с независимым капельным методом определения коррозионной стойкости - методом Акимова. Результаты электрохимического исследования позволили установить оптимальный состав раствора для нанесения покрытия из оксида циркония, содержащего, помимо ионов циркония (IV), ионы молибдена (VI) и вольфрама (VI).

Список литературы

1. **Bierwagen G.P.** Corrosion and Its Control by Coatings // ACS Symposium Series, - 1998. - №689. - С.1-8.
2. **Bierwagen, G.P.**, et al. Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing // Progress in Organic Coatings. – 2000. - № 39(1). – С.67-78.
3. **Brasher D.M., Kingsbury A.H.** Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal // Journal of Applied Chemistry. - 1954. - №4(2). – С. 62-72.
4. **Zhurinov M. Zh., Statsyuk, V.N., Fogel, L.A.**, et al. Determination of the optimal deposition conditions oxide-zirconium coating on steel base // Rasayan Journal of Chemistry. - 2019. - №12(3). – С.1287-1293.

УДК 620.197.3

Бывшева О.С., Лучкин А.Ю.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПЛЕНКИ ИФХАН-154 КАК СПОСОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Бывшева Ольга Сергеевна, техник лаборатории окисления и пассивации металлов и сплавов.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
olga.byvsheva.99@mail.ru

Лучкин Андрей Юрьевич, с.н.с. окисления и пассивации металлов и сплавов.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
skay54@yandex.ru

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Камерный способ пассивации – перспективный новый и активно развивающийся метод временной защиты от коррозии. В настоящей работе исследовано влияние камерного ингибитора ИФХАН-154 на коррозионные и электрохимические свойства цинка и оцинкованной стали. Показана высокая эффективность ингибитора, а также на основе спектроскопии электрохимического импеданса сделан вывод о механизме действия камерного ингибитора.

Ключевые слова: оцинкованная сталь, цинк, атмосферная коррозия, камерный ингибиторы, временная защита.

SELF-ORGANIZING FILMS OF IFHAN-154 AS A METHOD OF ANTICORROSIVE PROTECTION OF ZINC AND GALVANIZED STEEL.

Byvsheva O.S.*, Luchkin A. Yu.

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

The chamber method of passivation is a promising new and actively developing method of temporary protection against corrosion. In this work, we investigated the effect of the chamber inhibitor IFKHAN-154 on the corrosion and electrochemical properties of zinc and galvanized steel. The high efficiency of the inhibitor was shown, and on the basis of electrochemical impedance spectroscopy, a conclusion was drawn about the mechanism of action of the chamber inhibitor.

Key words: galvanized steel, zinc, atmospheric corrosion, chamber inhibitors, temporary protection.

Гальваническое цинкование – широко распространённый в промышленности способ защиты стали от коррозии. Слой цинка на поверхности стали обеспечивает прекрасную противокоррозионную защиту металла подложки за счет достаточно большой толщины, сплошности, а также протекторного действия [1]. Однако загрязнение атмосферы и гидросферы приводит к тому, что срок эксплуатации оцинкованных изделий существенно снижается [2, 3]. Под воздействием агрессивных компонент среды на цинке может развиваться «белая» коррозия, которая ухудшает товарный вид изделий, а при длительном протекании ведет к повреждению металла подложки. Таким образом, повышение коррозионной стойкости цинковых покрытий – важнейшая научно-практическая задача.

Пассивация цинка солями хрома [4, 5], органическими добавками – традиционные и активно применяемые в современной промышленности методы защиты цинка покрытий от коррозии. Однако, в некоторых случаях, когда тех. процесс требует в дальнейшем таких операций как запрессовка оцинкованных изделий в пластмассы или пайка

использовать такие методы пассивации не рекомендуется.

В данной работе исследована возможность применения камерного способа для временной защиты цинка и оцинкованной стали для защиты от атмосферной коррозии. В качестве камерного ингибитора (КИИ) был выбран ИФХАН-154, ранее показавший высокую защитную способность по отношению к цинку [6].

Для исследований использовали цинк марки Ц0, оцинкованную сталь Ц 12 хр.бцв., а также сталь цинковали с использованием электролита цинкования следующего состава:

цинк хлористый - 40-50 г/л;

калий хлористый – 210-230 г/л;

кислота борная – 15-25 г/л;

блескообразующая добавка Экомет цинк 31А – 18-25 г/л;

блескообразующая добавка Экомет цинк 31Б – 18-25 г/л.

Рабочая плотность тока составляла 1,5 А/дм². Время цинкования – 20 минут. При этом на стали формировалось гальваническое покрытие толщиной 12-15 мкм (Ц12)

Камерную обработку (КО) проводили в течение 1 ч при температурах от 40 до 120°C. Для этого помещали в герметичную коррозионную ячейку объемом 0,6л навеску КИН 0,5г, а сверху на специальных полимерных крючках фиксировали образцы. После этого ячейку помещали в печь, нагретую до необходимой температуры. Далее

образцы извлекали и оставляли на сутки. После этого подвергали испытаниям: коррозионным - в камере соляного тумана; вольтамперметрическим и электрохимическим.

Результаты коррозионных испытаний представлены на рис. 1.

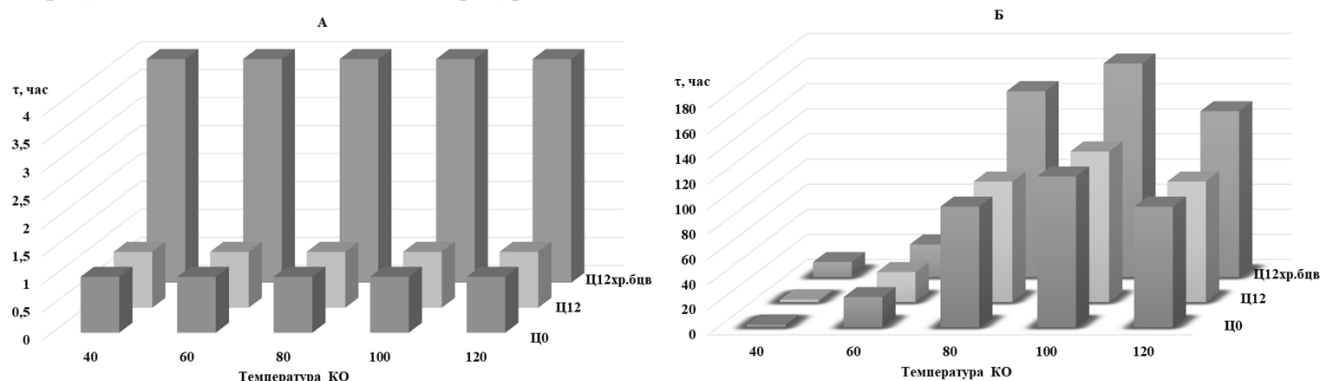


Рис. 1 Результаты коррозионных испытаний в камере нейтрального соляного тумана после КО без КИН – А, в присутствии КИН -Б.

Термообработка без КИН в исследуемом интервале температур не приводила к росту коррозионной стойкости металла и покрытий. В то время как пленки ИФХАН-154, сформированные камерным способом, существенно увеличивали время полной защиты как цинка, так и оцинкованной стали. Причем максимум защитного действия наблюдали при температуре 100°C. Дальнейшее увеличение температуры КО приводило к формированию на поверхности металла толстого слоя ингибитора, а также некоторому снижению коррозионной стойкости цинка, а также гальванических покрытий.

Вольтамперметрические исследования коррелируют с результатами ускоренных коррозионных испытаний и показывают, что пленки КИН подавляют анодное растворение начиная с 60°C, а также существенно облагораживают потенциал пробоя как на самом цинке, так и на покрытии Ц12. В случае покрытия Ц12хр.бцв. существенно смещается потенциал пробоя относительно фонового значения.

Анализ спектров электрохимического импеданса подтверждает наличие температурного максимума действия КИН при 100°C и позволяет сделать

заключение о смешанном активационно-блокировочном механизме действия с преобладанием активационного эффекта.

Список литературы

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Москва «Глобус» 2008г. 248 с
2. Коррозия. Справочник изд. под редакцией Л.Л. Шрайера. Пер. с англ.- М.: «Металлургия» 1981 С.164
3. Kreislova K., Knotkova D. The results of 45 years of atmospheric corrosion study in the Czech Republic //Materials. – 2017. – Т. 10. – №. 4. – С. 394. doi: 10.3390/ma100403943.
4. Кудрявцев Н.Т., Никфорова А.А. Труды НИТО «Цинк и кадмий в технике защиты от коррозии»,Л-М. ГОСХИМИЗДАТ,1941. С.83.
5. Eckles W., Frischauf R. Plating and Surface Finishing. Jan.2007.- P. 27
6. Бетретдинова О.А., Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н. Камерная защита оцинкованной стали. 1. Скрининг эффективности ингибиторов коррозии цинка и стали

УДК 621.794

Василенко О.А., Сое Хтет У, Глебова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ПО МЕТОДУ АКИМОВА АДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОДКИСЛЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА

Василенко Оксана Анатольевна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ovasilenko@muctr.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Сое Хтет У, магистрант кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, sochtet70740@gmail.com, Москва, Россия.

Глебова Анастасия Александровна, магистрант кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, agleboffa@yandex.ru, Москва, Россия.

Действующие технологические процессы подготовки металлопродукции к покраске позволяют улучшить защитные свойства и адгезию системы лакокрасочных покрытий. В последние годы альтернативой фосфатным и хроматным покрытиям служат инновационные кремнийорганические покрытия, сочетающие в себе исключительные антикоррозионные и жаропрочные свойства. Целью данной работы является исследование защитной способности по методу Акимова адгезионных кремнийорганических покрытий на основе подкисленного жидкого стекла.

Ключевые слова: кремнийорганическое адгезионное покрытие, жидкое стекло, толщина покрытия, pH раствора.

RESEARCH OF PROTECTIVE ABILITY BY THE AKIMOV METHOD OF ADHESIVE COATINGS BASED ON ACIDIZED LIQUID GLASS

Vasilenko O. A., Soe Khtet U, Glebova A.A.

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

The existing technological processes for the preparation of metal products for painting make it possible to improve the protective properties and adhesion of the paintwork system. In recent years, an alternative to phosphate and chromate coatings has been provided by innovative organosilicon coatings that combine exceptional anti-corrosion and heat-resistant properties. The aim of this work is to study the protective ability by the Akimov method of adhesive organosilicon coatings based on acidified water glass.

Keywords: silicone adhesive coating, water glass, coating thickness, solution pH.

Действующие технологические процессы подготовки металлопродукции к покраске - кристаллическое и аморфное фосфатирование стали, хромирование алюминиевых сплавов и другие - позволяют улучшить защитные свойства и адгезию системы лакокрасочных покрытий. Но эти процессы, не смотря на их популярность в промышленном секторе, обладают рядом существенных недостатков, требующих пересмотра процессов и новых, усовершенствованных идей по их замене. И, зачастую, качественное нанесение таких покрытий либо экономически невыгодно, либо не оправдывает ожиданий по их надлежащей защите и эксплуатации, либо очень вредно для окружающей среды. Поэтому в последние годы альтернативой фосфатным и хроматным покрытиям служат инновационные кремнийорганические покрытия, сочетающие в себе исключительные антикоррозионные и жаропрочные свойства[1-3].

В работе исследовалась защитная способность по методу Акимова покрытий на основе азотсодержащих силикатов и подкисленного жидкого стекла.

На первом этапе исследовалась защитная способность адгезионных покрытий с использованием различных марок аэросила. Следует обратить внимание, что синтез раствора для нанесения покрытия удалось осуществить только при определённой марке аэросила - А300 с удельной поверхностью ($S_{уд} = 300 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$).

Одним из методов формирования защитных адгезионных покрытий является приготовление растворов азотсодержащих силикатов на основе жидкого стекла. Жидкое стекло синтезировали, используя различные концентрации NaOH (от 10 до 20%). Полученные растворы были нестабильны и с течением времени расслаивались на фракции («прозрачную» и «мутную»), поэтому следующим этапом исследования стало формирование адгезионного покрытия с использованием подкисленного жидкого стекла.

Самая высокая защитная способность наблюдалась у покрытий, приготовленных со значением pH раствора, равном единице. При возрастании значений pH раствора от 1 до 4

наблюдалось уменьшение защитной способности по методу Акимова.

Исследование толщины покрытия проводили эллипсометрическим методом. Она составила приблизительно 597 нм.

Выводы:

1. Воспроизведены данные по синтезу азотсодержащих силикатов на основе МЭА и ТЭА, представленного в диссертационной работе выполненной на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии.
2. Показано, что возможность проведения синтеза раствора для нанесения кремнийорганического адгезионного покрытия зависит от марки аэросила, в частности от его удельной поверхности и способах модификации его поверхности.
3. При синтезе аminosодержащих силикатов на основе жидкого стекла получены нестабильные растворы (с течением происходило их

расслаивание на фракции «прозрачную» и «мутную» фракции).

4. При синтезе аminosодержащих силикатов на основе подкисленного жидкого стекла получены удовлетворительные результаты по ЗСА.
5. Исследование зависимости ЗСА адгезионных покрытий на основе подкисленного жидкого стекла от pH раствора нанесения позволило выбрать оптимальное значение pH равным единице. При возрастании значений pH раствора от 1 до 4 наблюдалось уменьшение защитной способности по методу Акимова.

Список литературы

1. Патент WO2009117397 (США), 2009. Metal treatment coating compositions of treating metals therewith and coated metals prepared using the same.
2. V. Palanivel, D. Zhu and W.J. van Ooij // Prog. in Org. Coat. 2003. V. 47. I. 3-4. P. 384-390.
3. E. P. Plueddenmann. «Silane Coupling Agents», 2nd edition, Plenum Press. NewYork. 1991.

УДК 621.357.5

Дроздов Д.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОЧИСТКИ ОТВЕРСТИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ПЕРЕД МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Дроздов Дмитрий Александрович, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: wavelan2000@ya.ru

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

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

Ваграмян Т.А., д.т.н., 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

Для удаления загрязнений, образующихся в ходе сверления отверстий многослойных печатных плат (МПП), отечественные производители используют импортные технологии, отечественных аналогов которых не существует. Разработка современной технологии для процесса перманганатной очистки отверстий многослойных печатных плат является актуальной научно-технической задачей.

Разработаны композиции для очистки отверстий ПП, работающих в заданных условиях и обеспечивающих качественное удаление загрязнения перед последующей стадией металлизации.

Ключевые слова: печатные платы, наволакивание смолы, сверление отверстий печатной платы, перманганатная очистка отверстий, смир.

THE RESEARCH OF PERMANGANATE DESMEAR PROCESS IN THE HOLES OF MULTILAYER PRINTED CIRCUIT BOARDS BEFORE METALLIZATION

Drozдов D.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Vagramyan T.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Indigenous producers use foreign technologies to remove smear after drilling holes of multilayer printed circuit boards, there are no domestic prototypes. In the context of sanctions policy, the development of a domestic technology for the permanganate desmear process of multilayer printed boards' production is a relevant scientific-technical task.

The compositions for the process of removing smear after drilling the through holes were invented, which operate in desired conditions and provide qualitative desmear before metallization.

Keywords: printed circuit boards, smear, drilling holes in printed circuit boards, permanganate desmear process of the holes, smear.

Введение

Одной из важнейших стадий изготовления печатной платы является очистка отверстий от различного рода загрязнений, образующихся в процессе сверления. Такие загрязнения называют – «smear» («смир»). Смир - смесь эпоксидной смолы, меди и стеклотекстолита, которая образуется при высокой температуре в процессе сверления отверстий в слоях МПП. Образовавшийся «Смир» должен быть удален до металлизации отверстия для обеспечения хорошей адгезии последующего химического медного слоя проводящего контакта между сквозным отверстием и проводящими листами [1].

Отечественные разработки для очистки отверстий удовлетворяли требованиям, пока платы были простые, то есть пока аспектное отношение диаметра просверленного отверстия к толщине платы было большим. С уменьшением аспектного отношения усложнился процесс очистки отверстий. В связи с этим требуются новые конкурентоспособные технологии, удовлетворяющие современным требованиям.

Экспериментальная часть

Процесс перманганатной очистки состоит из 3 основных этапов. Первый этап – набухание или

сенсбилизация, предназначенный для уменьшения прочности между молекулярными цепями смолы. Второй этап – травление в щелочном растворе перманганата. Перманганат эффективно удаляет продукты, образующиеся в отверстиях после сверления, и создает на стенках отверстий микрошероховатость перед последующей металлизацией. Третий этап – нейтрализация остатков травильного раствора. После каждого этапа осуществляется промывка дистиллированной водой [2].

Из литературных источников известно, что композиции для стадии набухания, как правило, содержат в своем составе органические растворители. Молекулы растворителя внедряются в матрицу смолы, в результате чего, между молекулами растворителя и смолой образуются водородные химические связи. Прочность смолы снижается за счет размещения молекул растворителя между цепями смолы, тем самым разделяя их, что облегчает процесс травления диэлектрика окислителем [3].

В ходе экспериментов разрабатывались растворы, которые по качеству очистки отверстий являются конкурентоспособными зарубежному аналогу. Образцами служили пластины нефольгированного диэлектрика марки ФР-4, базового материала для

изготовления ПП. Торцы образцов обрабатывались на шлифовальном станке с целью имитации процесса сверления. В качестве критерия очистки поверхности был выбран критерий удельной убыли массы WL(sf). Для раствора стадии набухания было выбрано сочетание этиленгликоля и гликолевого эфира. Наиболее приближенное к зарубежному аналогу значение убыли массы было получено при концентрации этиленгликоля 50 мл/л и гликолевого эфира 100 мл/л. Установлено, что за рабочий следует принять интервал температур от 65 до 70°C при продолжительности проведения процесса, равной 5 минут.

Из литературы известно, что раствор стадии нейтрализации процесса перманганатной очистки представляет собой кислый раствор, состоящий из восстановителя и серной кислоты, предназначенный для нейтрализации остатков раствора перманганата на поверхности печатной платы [4].

Был разработан раствор нейтрализации, содержащий 19 г/л гидроксиламина сернокислого и 90 мл/л 50% серной кислоты. В данном растворе реализуется значение удельной убыли массы образца, сопоставимое со значениями для зарубежного аналога. Установлено, что рабочим является интервал температур от 50 до 55°C при продолжительности проведения процесса, равной 4 минутам.

Выводы

В результате выполнения работы, были разработаны композиции для стадий набухания и нейтрализации процесса перманганатной очистки отверстий, не уступающие зарубежным аналогам по достигаемым результатам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Surface and holes preparation in the production of printed circuit boards / V. A. Tereshkin, L. N. Grigorieva, Zh. N. Fantgof // Technologies in the electronic industry. - 2006. - No. 1. - p. 40-43.
2. Капица М. С. Подготовка поверхности в производстве печатных плат / М.С. Капица // Технологии в электронной промышленности. – 2005. - №4. – С.18-21.
3. Permanganate desmear process for printed writing boards: pat. US 6454868 B1. USA. US 6454868; заявл. 17.04.2000; опубл. 24.08.2002. 6 p.
4. Neutralizing/reducing agent and desmear method: pat. US 0167916 A1. USA. US 0167916; заявл. 24.09.2010; опубл. 05.07.2012. 4 p.

УДК 621.794

Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Графушин Р.В., Ваграмян Т.А.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИИ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Жирухин Денис Александрович, специалист по учебно-методической работе 1 категории кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Zhir Den Alex@mail.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Капустин Юрий Иванович, д.п.н., профессор кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, kap@muctr.ru, Москва, Россия.

Графушин Роман Владимирович, старший преподаватель кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, r_std@mail.ru, Москва, Россия.

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, vagramyan@muctr.ru, Москва, Россия.

Титан и его сплавы нашли широкое применение, в качестве конструкционного материала, в радиоэлектронной электронике и авиации, благодаря совокупности его свойств: коррозионной устойчивости, твердости и малой плотности. Однако высокая коррозионная стойкость титана, достигаемая за счет образования плотного слоя оксидов на его поверхности, затрудняет подготовку его поверхности перед нанесением гальванических и химических функциональных покрытий, необходимых для придания титану высокой электропроводности и паяемости. Целью данной работы является разработка процесса подготовки поверхности титана перед нанесением адгезионного функционального покрытия.

Ключевые слова: Титан, химическое никелирование, осаждение сплава никель-фосфор, подготовка поверхности, толщина оксидной пленки.

PREPARATION OF THE TITANIUM SURFACE BEFORE APPLYING THE NICKEL-PHOSPHORUS ALLOY COATING

Zhirukhin D.A., Kapustin Y.I., Grafushin R.V., Vagramyan T.A.

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

Titanium and its alloys are widely used as a structural material in electronic electronics and aviation, due to the combination of its corrosion resistance, hardness and low density. The high corrosion resistance of titanium, achieved due to the formation of a dense layer of oxides on its surface, creates a significant difficulty in preparing its surface before electroplating and chemical deposition functional coatings necessary to give titanium high electrical conductivity and solderability. In this report we give the surface preparation process that provides high adhesion of functional coatings to titanium.

Keywords: Titanium, chemical nickel plating, electroless nickel plating, surface preparation, oxide film.

Подготовка поверхности титана и его сплавов, связана с кислотным травлением и активацией его поверхности, на сегодняшний день нет единой технологии для подготовки поверхности как технического титана так и его сплавов, существует лишь общее видение процессов травления. Для технического титана марки ВТ1-0, подготовка поверхности заключается в кислотном травлении в растворе серной кислоты от 500 до 1500 г/л, иногда содержащих фторид (калия или натрия) в диапазоне концентрации 2 – 5 г/л, при температуре 45 – 60 °С [1], в этом же растворе производится активация поверхности титана/ При обработке сплавов титана в раствор серной кислоты вводятся азотная и соляная кислота, что существенно затрудняет работу с такими растворами.

Основной проблемой при подготовке поверхности титана является их высокая коррозионная

активность по отношению к металлическому титану, что увеличивает ее шероховатость и приводит к новодорожеванию титановой подложки, ухудшая механические свойства титана. С другой стороны, активированная титановая подложка химически не устойчива в атмосфере воздуха и вследствие этого быстро теряет свою активность. Известно, что на поверхность титана не возможно гальванически осаждать металлы, такие как медь, из простых электролитов [2]. При решении этих проблем чаще всего применяют химическое автокаталитическое осаждение никелевых покрытий. Отмечается, что при подготовке поверхности титана возможно образование шлама, который не растворяется в процессе активации и вместо однородного компактного покрытия, формируется никелевый порошок, не обеспечивающий хорошую

адгезию, приводящий к объемному восстановлению никеля в растворе химического никелирования [3].

Результатами эллипсометрического исследования было установлено, что на воздухе толщина оксидной пленки на титане марки ВТ1-0, составляет 70 – 80 нм, которая в процессе травления титана в растворе серной кислоты концентрации 500 г/л, при температуре 50 °С полностью стравливается в течении 3 минут. Согласно литературным данным данная обработка должна происходить в течении 90 минут [1]. Испытания показали, что за указанное время, кроме самой оксидной пленки стравливается и 78 мкм титана. При длительной эксплуатации ванны травления быстро наступит насыщение раствора по солям титана, что приводит к образованию шлама, что отрицательно будет сказываться на адгезии сформированного никелевого покрытия. Показано, что добавление фторид-иона в раствор травления приводит к уменьшению толщины оксидной пленки, при этом растворение титана увеличивается в 2,5 раза. При исследовании процесса коррозии титана в растворах органических кислот (уксусной, пропионовой, аминоксусной) в интервале от 25 – 500 г/л было установлено, что титан практически не взаимодействует с этими растворами. Однако при совместном введении фторидов в концентрации от 25 – 50 г/л, способствует началу коррозионного процесса на поверхности титана, который полностью прекращается через 10 минут. Эллипсометрическое измерение показало, что толщина оксидного слоя снижается в течении 4 – 5 минут с 78 нм до 25 – 30 нм, при этом даже за время выдержки 90 минут, толщина оксидной пленки составляет порядка 20 нм. Титан обработанный в растворе пропионовой кислоты 75 г/л, фторид натрия 25 г/л, обладает достаточно высокой химической активностью, для начала самопроизвольного осаждения никеля из раствора химического никелирования [4] и формированию компактных покрытия с высокой

адгезией. Оценка величины адгезии при помощи грибкового адгезиметра, показала, что отрыв никелевого покрытия с титановой основы после травления в растворе серной кислоты составляет 3,0 МПа, после травления в насыщенном солями титана растворе серной кислоты 2,4 МПа, а в растворе пропионовой кислоты с добавкой фторида натрия 7,0 – 10,0 МПа.

Из выше приведенных данных можно сделать вывод, что в отличии от общепринятого способа обработки поверхности титана с помощью серной кислоты, активирующие растворы содержащие ряд органических кислот и фторид-ионы способствуют модифицированию оксидной пленки на поверхности титана, благодаря чему удается получать покрытия с высокой степенью адгезии.

Список литературы

1. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от и старения, покрытия металлические и неметаллические неорганические, операции технологических процессов получения покрытия, М, 1986, 105. С.
2. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б. О возможности толстослойного меднения титановых сплавов / Труды ВИАМ – 2019 – №12(84) – с. 80-87.
3. Dolgikh O.V., Sotskaya N.V., Lytkina A.A., Ostankova I.V., Verezhnikov V.N. Kinetics of the formation of solid phase in electrolyte for electroless nickel deposition // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Т. 87. № 2. P. 314-318.
4. Averina Y. et al. Influence of the nature of organic additives on the rate of chemical deposition of nickel / METAL 2019-28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. – 2019. – P. 979-984.

УДК 620.197.2: 621.794.61

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

ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНВЕРСИОННЫХ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Кабанова Татьяна Александровна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: kabanovakat@mail.ru;

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

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

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

Желудкова Екатерина Александровна, 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

В процессе выполнения работы проводились экспериментальные исследования физико-химических и механических свойств покрытий с целью возможности применения их в качестве замены хроматных покрытий, выявлены основные закономерности формирования покрытий.

Изученные пассивирующие покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями. Также, церийсодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию.

Было установлено, что церийсодержащие покрытия выдерживают воздействие высоких температур без ухудшения характеристик.

Ключевые слова: *бесхроматная пассивация, конверсионные покрытия, лантан, церий, защита от коррозии, обработка оцинкованной поверхности.*

PROTECTIVE CHARACTERISTICS OF CERIUM-CONTAINING CONVERSION COATINGS

Kabanova T.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., ZHeludkova E.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

During the work process, different experimental investigations of physicochemical and mechanical properties of the coatings were carried out in order to use them as a substitute of chromate coatings. Also, the main patterns of formation behavior were discovered.

It has been established that the developed passivation coatings in terms of corrosion resistance and protective ability are comparable with chromate coatings. It has been revealed that cerium-containing coatings as well as chromate coatings have the ability to self-healing.

Moreover, the developed cerium-containing coatings withstand the effects of high temperatures without degradation of protective characteristics.

Key words: *chromate-free passivation, conversion coatings, lanthanum, cerium, corrosion protection, galvanized surface treatment.*

Введение

Несмотря на все преимущества хроматных покрытий, их использование сопровождается несколькими довольно серьезными недостатками. Первый и самый важный – высокая токсичность применяемых растворов, содержащих шестивалентный хром, соединения которого чрезвычайно опасны с экологической точки зрения. Проблема замены процессов хроматирования обострилась после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС, ограничивающей присутствие соединений Cr(VI) в конверсионных покрытиях [1], 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].

Вторым значимым недостатком хроматирования является низкая термостойкость формирующихся конверсионных покрытий – при нагреве до 160°C и выше (термошок) их защитная способность (ЗС) резко снижается, что недопустимо для деталей,

работающих в горячих точках автомобиля, например, в подкапотном пространстве и других.

Анализ научно-технической литературы показал, что наиболее перспективными возможными альтернативами использованию процесса хроматирования Cr(VI) может служить бесхроматная пассивация в растворах, содержащих соли редкоземельных металлов, таких как церий Се, лантан La и др., которые также могут проявлять способность к самозалечиванию.

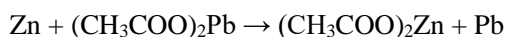
Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны церий- и церий-, лантансодержащий растворы (табл. 1), разработанные ранее на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии (РХТУ имени Д.И. Менделеева). Защитные характеристики конверсионных церийсодержащих покрытий сравнивались с характеристиками радужных хроматных покрытий.

Составы исследуемых растворов

Компонент	Церийсодержащий раствор	Церий-, лантансодержащий раствор	Раствор хроматирования
Ce(NO ₃) ₃	9,3 г/л	6,2 г/л	-
La(NO ₃) ₃	-	3,12 г/л	-
H ₂ O ₂	10 мл/л	10 мл/л	-
H ₃ BO ₃	1,3 г/л	1,3 г/л	-
ЦКН-23	-	-	40-60
H ₂ SO ₄	-	-	1-5
Рабочие параметры процесса			
рН раствора	2,5 - 3,0		1,5-2,0
Температура раствора	40-50 °С		18-30 °С
Продолжительность процесса	60 с		20-90 с
Температура сушки	70-80 °С		< 50 °С
Продолжительность сушки	10-15 мин		10-15 мин

Для ускоренной оценки защитной способности покрытий использовали «экспресс-метод капли» с применением раствора, содержащего 50 г/л Pb(CH₃COO)₂ (ГОСТ 9.302-88). Согласно данному методу, защитная способность (ЗС) покрытия оценивается в секундах как время изменения цвета контрольного участка под каплей раствора от серого до черного в результате контактного выделения свинца по следующей реакции:



Установлено, что по защитной способности, определенной экспресс-методом церий- и церий-лантансодержащие покрытия уступают хроматным - 45 и 80 против 140 соответственно.

Проведены коррозионные испытания исследуемых покрытий на оцинкованной стали с применением солевого раствора согласно ISO 4536 (SD test) в растворе, имитирующем состав морской воды. Показано, что наибольшей защитной способностью наряду с хроматными обладают Ce,La-содержащие покрытия. Первые локальные очаги коррозии появились через 50-55 час испытаний, а скорость коррозии составила 0,17-0,18 г/м²-сут. Следует обратить внимание, что первые локальные очаги коррозии на оцинкованной стали без покрытия появляются уже через 1 час коррозионных испытаний. С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температурах 160, 200 и 250 °С. Защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, резко снизилась до 12 с, в то время как

защитная способность церий- и лантансодержащих покрытий не изменилась после термообработки при 160 °С. Заметное снижение защитной способности исследуемых покрытий наблюдается после термообработки при 250 °С, ЗС снижается с 45 до 14 с для случая Ce-содержащих покрытий и с 80 до 17 с для случая Ce,La-содержащих покрытий.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов белой коррозии на церий-, лантансодержащих покрытиях составляет 78 часов, что несколько выше времени (72 часа), регламентируемом стандартом ИСО 9227:2012 для радужных хроматных слоев (рис. 1). Следует отметить, что после термообработки защитная способность разработанных покрытий снижается.

Стойкость конверсионных покрытий к истиранию исследовалась на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Плоские образцы с покрытиями крепились к рычагам установки и прижимались к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной 3,5 Н/см². Истирание образцов осуществлялось при вращении фетрового диска со скоростью вращения 60 об/мин. Стойкость образцов к истиранию оценивалась по количеству циклов до появления первых заметных глазу признаков истирания. Один цикл составлял один полный круг фетрового диска.

Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладает церий-, лантансодержащее покрытие (1000 циклов до полного съема покрытия). Подтверждением полного съема покрытия служила нулевая защитная способность, определенная методом капли.



Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний покрытий в камере соляного тумана

Далее, была определена скорость снижения защитной способности в зависимости от количества циклов истирания. Для точности эксперимента, на образец размером 10x10 см наносили исследуемое покрытие, после чего его делили на равные части, чтобы у всех была одинаковая толщина по всей поверхности. Защитную способность определяли через определенное количество циклов (100-200 циклов), до тех пор, пока она не приблизилась к нулю.

Проведенные эксперименты позволили определить, что церий-, лантансодержащее покрытие превосходит церийсодержащее и хроматное покрытия по стойкости к истиранию, выдерживая большее количество циклов до полного съема покрытия. Через 800 циклов защитная способность церий-, лантансодержащего покрытия снизилась на 50%, что выше, чем у других испытываемых покрытий. Толщина покрытия при этом снизилась со 135 до 45 нм. Следует отметить, что хроматные покрытия обладают меньшей стойкостью к истиранию (400 циклов до снижения ЗС на 50%), чем разрабатываемые церийсодержащие покрытия.

Для выявления способности исследуемых покрытий к саморегенерации, на образцы с конверсионными церий-, лантансодержащими и, для сравнения, с хроматными покрытиями наносили поперечные надрезы режущим элементом алмазного стеклореза при различных нагрузках, но при одном усилии.

Далее фотографировали этот участок поверхности с помощью металлографического микроскопа марки Metam РВ-21-2 и снимали профилограмму. Затем образцы помещали во влажную атмосферу в специальную камеру. По истечении заданного времени (каждые 24 часа) образцы извлекали из камеры, высушивали на воздухе, после чего еще раз фотографировали тот же участок поверхности образца и снимали профилограмму.

Установлено, что на образце с хроматным покрытием наблюдается зарастание царапины новообразовавшимися продуктами уже через 24 часа

экспозиции над водяным конденсатом. При расстоянии груза от стеклореза 20 см глубина царапины меняется на 2,5 мкм (с 7,5 до 5 мкм), а ширина на 15 мкм (с 40 до 25 мкм) за 72 часа испытаний.

На образце с Се,La-содержащим покрытием также наблюдается зарастание царапины новообразовавшимися продуктами через 24 часа экспозиции над водяным конденсатом. При расстоянии груза от стеклореза 20 см глубина царапины меняется на 3 мкм (с 7 до 4 мкм), а ширина на 15 мкм (с 40 до 25 мкм) за 72 часа испытаний.

Выводы

В результате выполненной работы с помощью различных методов, в том числе разработанных на кафедре, были изучены защитные характеристики конверсионных церийсодержащих покрытий на оцинкованной стали, которые могут являться альтернативой токсичного процесса хромирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

Установлено, что пассивирующие покрытия, содержащие церий и лантан по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями, также они обладает способностью к самозалечиванию и превосходят хроматные покрытия по устойчивости к истиранию и воздействию высоких температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

Список литературы

Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 "End-of-live-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.

2. Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive // Harris A. Bhatt, technical paper, Sur/Fin. 6/2002.

УДК 621.357.7

Янгуразова А.З., Киреев С.Ю.

К ВОПРОСУ О ПОИСКЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ КАДМИЕВОМУ ПОКРЫТИЮ

Янгуразова Альфия Зякрярьевна, аспирант, e-mail: alfiya570@mail.ru

Киреев Сергей Юрьевич, доктор технических наук, доцент, декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет», Пенза, Россия
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40

Исследования показали, что цинковые сплавы, в частности сплав олово-цинк, являются отличной альтернативой кадмию для нанесения покрытий. Все цинковые сплавы относительно устойчивы к коррозии, что делает их износостойкими. Другие качества, включая методы нанесения покрытия, зависят от конкретного цинкового сплава. Изучены физико-химические и эксплуатационные свойства таких покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, покрытие, сплав, цинк, олово, кадмий.

TO THE QUESTION ABOUT SEARCHING AN ALTERNATIVE TO CADMIUM COATING

Yangurazova A.Z., Kireev S.Y.

Penza State University, Penza, Russia

Research has shown that zinc alloys, in particular tin-zinc alloy, are an excellent alternative to cadmium for coating applications. All zinc alloys are relatively resistant to corrosion, which makes them wear resistant. Other qualities, including coating methods, depend on the particular zinc alloy. The physicochemical and operational properties of such coatings have been studied.

Keywords: electrodeposition, coating, alloy, zinc, tin, cadmium.

Гальванические кадмиевые покрытия наносятся на материал с целью улучшения некоторых свойств, таких как коррозионная стойкость, улучшенные трибологические свойства, химическая стабильность. Кадмий подходит для защиты в морской воде и щелочных растворах и не подходит для кислых сред. Гальванические покрытия на основе кадмия широко применяются в авиационной и военной промышленности. В статье описаны свойства кадмиевого покрытия, а также альтернативного покрытия [3]

Кадмий - очень токсичный элемент, поэтому его использование во всем мире ограничено или полностью исключено. На кадмиевые покрытия в качестве дополнительной защиты (пассивации) наносится хроматический слой, который требует использования очень токсичной хромовой кислоты. Пыль и пары кадмия и его соединений раздражающе действуют на органы дыхания, он может непосредственно вызывать такие заболевания, как рак легких, дисфункция почек и т. д. Как только кадмий попадает в кровь, он накапливается в почках, вызывая их повреждение и прекращение работы. В процессе нанесения кадмиевого покрытия необходимо соблюдать соответствующее законодательство в целях защиты среды обитания и труда [3].

В качестве альтернативы кадмиевым покрытиям наиболее часто применяются цинковые покрытия содержащие меньший процент легирующих элементов, подходящую износостойкость хорошо обеспечивают цинк-никелевые сплавы, в то время как кадмиевые покрытия обладают более низкой

износостойкостью и в некоторых ситуациях действуют как твердая смазка при высоких температурах, олово-цинковые покрытия.

Металлический цинк имеет ряд характеристик, которые делают его хорошо подходящим антикоррозийным покрытием для изделий из железа и стали. Превосходная коррозионная стойкость цинка в большинстве сред обеспечивает его успешное использование в качестве защитного покрытия на различных продуктах и во многих условиях воздействия. Почти во всех случаях, загрязнение почвы кадмием происходит с 200-кратным повышением загрязнения, чем с цинком [4].

Покрытия из сплавов, таких как цинк-никель, используются для увеличения срока службы временных покрытий из цинка. Покрытие из цинк-никелевого сплава имеет более высокий ресурс, чем другие покрытия из цинкового сплава, и считается наиболее устойчивым к коррозии. Одним из важных свойств этого типа покрытий является пластичность стальных деталей с покрытием. Благодаря таким свойствам этот сплав исследуется для покрытия таких деталей, как соединительные болты, компоненты тормозной системы и топливная система. Устойчивость к нагреву, ультрафиолетовому излучению, гидравлическим жидкостям и топливу - являются характеристиками таких покрытий. Но, эти покрытия не предотвращают гальваническую коррозию при контакте с алюминием. И сплавы цинка с никелем считаются самыми дорогими покрытиями [2].

Олово-цинковое гальванопокрытие обеспечивает превосходную защиту от коррозии, особенно против диоксида серы и соленой воды, для деталей самолетов, автомобильных компонентов и оборудования, используемого для морских нефтяных промыслов. Испытания на коррозию показали, что покрытие обеспечивает лучшую защиту, чем покрытия из кадмия, цинка и цинк-никелевых сплавов при одинаковой толщине. Отмечаются хорошие антифрикционные свойства покрытия сплавом [5]. Олово-цинковый осадок, полученный из ванны станнат / цинкат, является мелкозернистым, полублестящим, дает более белый цвет и превосходные свойства пайки. Олово-цинковое покрытие было разработано, как прямая замена экологически вредного кадмиевого покрытия [6], а также отмечается [7] возможность замены сплава олово-свинец на сплав олово-цинк (переход к бессвинцовым технологиям).

Таким образом, сочетание этих гальванических материалов и покрытий приводит к получению продуктов с такими же свойствами и стойкостью, что и кадмий, без отрицательного воздействия на здоровье или окружающую среду.

Список литературы

1. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника. Справочник / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

2. 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.

3. Ройх, И.Л. Адгезия и защитные свойства цинковых и кадмиевых вакуумных покрытий / И.Л. Ройх, Л.Ф. Будюк //Защита металлов.1974. Т. 10, №2. С. 208-211.

4. Стрекалов П.В. Атмосферная коррозия металлов в тропиках и субтропиках. II. Коррозионная устойчивость различных металлов и сплавов/ П.В. Стрекалов//Защита металлов. 1993. Т. 29, №6. С. 819-856.

5. Виноградов С. Н., Перельгин Ю. П., Киреев С. Ю. Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения //Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. №. 3. С. 53-56.

6. Таранцева К.Р, Николотов А.Д. Электроосаждение сплава олово-цинк из стабилизированного пирофосфатного электролита как альтернатива кадмиевому покрытию // Коррозия: материалы, защита. 2014. №3. С. 27-30.

7. Kireev S. Y. Formation and study of the properties of finishing coatings of a circuit board with tin–zinc alloy instead of tin–lead alloy coatings //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. Т. 52. №. 7. С. 1134-1139.

УДК 621.357; 620.193

Киреев С.Ю., Киреева С.Н., Янгуразова А.З., Фролов А.В., Анопин К.Д.

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ Cd(24)-In И Cd(33)-Sn

Киреев Сергей Юрьевич, д.т.н., доцент, декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта

Sergey58_79@mail.ru

Киреева Светлана Николаевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры «Химия»;

Янгуразова Альфия Зякьяевна, аспирант кафедры «Химия»;

Фролов Анатолий Валерьевич, аспирант кафедры «Химия»;

Анопин Константин Дмитриевич, аспирант кафедры «Химия»;

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40

Приведены результаты исследований процессов электроосаждения сплавов индий-кадмий (24% кадмия) и олово-кадмий (33% кадмия) из электролитов, не содержащих токсичных анионов и добавок поверхностно-активных веществ. Изучено влияние стационарного и импульсного режимов электролиза на физико-механические свойства покрытий. Экспериментально доказано, что предлагаемые растворы и технологические режимы позволяют получать защитные покрытия указанными сплавами со стабильными во времени свойствами.

Ключевые слова: сплавы кадмия, электролиз, импульсный режим электролиза, винная кислота, свойства гальванических покрытий, защитные покрытия

REDUCING THE ENVIRONMENTAL HAZARD OF THE TECHNOLOGY OF FORMING ELECTROPLATING COATINGS WITH Cd(24)-In and Cd(33)-Sn ALLOYS

Kireev S.Yu., Kireeva S.N., Yangurazova A.Z., Frolov A.V., Anopin K.D.

Penza State University, 40 Krasnaya str., Penza, 440026

The results of studies of the processes of electroplating of indium-cadmium (24% cadmium) and tin-cadmium (33% cadmium) alloys from electrolytes that do not contain toxic anions and additives of surfactants are presented. The influence of stationary and pulsed modes of electrolysis on the physical and mechanical properties of coatings is studied. It is experimentally proved that the proposed solutions and technological modes allow us to obtain protective coatings with these alloys with time-stable properties.

Keywords: cadmium alloys, electrolysis, pulse mode of electrolysis, tartaric acid, properties of electroplating coatings, protective coatings

Кадмиевые покрытия традиционно применяются в качестве защитных, причем на этих покрытиях легко образуется пассивная пленка, которая, в отличие от цинковых покрытий, при нагревании остается достаточно плотной и эффективно защищает сталь от коррозии. Покрытия цинком по отношению к стали являются анодными до температур около 90°C, при более высоких температурах покрытие становится катодным. Для кадмия в условиях морской влажной хлорид-содержащей атмосферы характерны более отрицательные значения электрохимического потенциала по сравнению со сталью, однако в условиях сухой атмосферы, особенно содержащей оксиды серы (IV), кадмий имеет более положительные значения электрохимического потенциала. Таким образом, неоспоримыми преимуществами перед цинком кадмий обладает в условиях морского климата [1].

Гальванические покрытия кадмием и технология их формирования отличаются высокой токсичностью и экологической опасностью. Так, в настоящее время на ряде предприятий продолжают использоваться цианидные, пиррофосфатные, борфтористоводородные электролиты кадмирования,

в которых кроме ионов кадмия содержатся высокотоксичные анионы.

В настоящее время полной альтернативы кадмиевому покрытию не существует. В условиях сухой атмосферы достаточно использовать покрытия цинком большей толщины. В условиях морского климата предложены сплавы олово-цинк, цинк-никель и медь-никель. Эти сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, стабильными во времени физико-механическими свойствами. Однако, кроме покрытий кадмием применяются покрытия сплавами на его основе (кадмий-олово, индий-кадмий). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, отличной паяемостью, низкими значениями температуры плавления и переходного электросопротивления. В настоящее время полноценной альтернативы для покрытий сплавами кадмия не существует, следовательно, разработка электролита, отличающегося меньшей токсичностью и экологической опасностью является актуальной проблемой [2-3].

Цель работы: разработка менее токсичных составов электролитов, по сравнению с применяемыми в настоящее время, для формирования гальванических покрытий сплавами Cd(24)-In и

Cd(33)-Sn, исследование влияния импульсных режимов электролиза на физико-механические свойства покрытий.

Определение оптимального состава электролита производили с использованием гальваностатического импульсного электролиза (униполярный и реверсивный режим) по методике, описанной в работе [4]. Выход по току рассчитывали, используя общее количество электричества, прошедшее через систему, по методике, рассмотренной в работе [5]. Физико-механические свойства покрытий исследовали по методикам, описанным в [6-8]. Исследования коррозионной стойкости покрытий осуществлялись в соответствии с ГОСТ 20.57.406 81 (камера влаги или солевого тумана при pH 6,5-7,2, температуре 27°C в течении 72 часов).

В качестве лиганда для сближения потенциалов нами был выбран тартрат. Проведены исследования влияния состава электролита и режимов стационарного и импульсного электролиза на состав сплава, значения катодного выхода по току сплава и качество получаемых покрытий. Так, для формирования гальванических покрытий сплавами Cd(33)-Sn и Cd(24)-In разработаны электролиты следующего состава соответственно:

1. сульфат кадмия – 0,035 моль/л, хлорид олова (II) – 0,084 моль/л, винная кислота – 0,333 моль/л, серная кислота до pH 2,5, столярный клей – 0,5 г/л;

2. сульфат кадмия – 0,018 моль/л, хлорид индия (III) – 0,087 моль/л, винная кислота – 0,433 моль/л, серная кислота до pH 2,5, Лимеда БК-10А – 2,0 мл/л.

Для электроосаждения сплава олово-кадмий предлагается униполярный режим импульсного

электролиза: длительность импульса 3,3 мс, скважность импульсов 2, плотность тока в импульсе 1,0 А/дм². Для электроосаждения сплава индий-кадмий предлагается реверсивный режим импульсного электролиза: длительность прямого импульса 5,0 мс, длительность обратного импульса 5,0 мс, плотность тока в прямом импульсе 2,0 А/дм², плотность тока в обратном импульсе 0,5 А/дм². В указанных режимах при температуре 20...25°C осаждаются светлые, мелкокристаллические покрытия сплавами требуемого состава с выходом по току 70...80%. Для формируемых покрытий характерна высокая адгезионная прочность на меди и ее сплавах, измеренная методом изгиба образца в обе стороны до излома.

Исследование свойств получаемых покрытий позволило установить, что температура плавления и микротвердость получаемых сплавов практически соответствует температуре плавления и микротвердости металлургических сплавов. Импульсный режим электролиза позволяет формировать покрытия с низкими значениями внутренних напряжений (12...15 кПа для сплава Cd(33)-Sn и 25...28 кПа для сплава Cd(24)-In).

Для покрытий характерны высокая износостойкость, низкий коэффициент трения и малое время прирабатывания (таблица 1).

Покрытия очень хорошо паяются (таблица 2) с использованием спиртоканифольного флюса. Коэффициент растекания припоя ($K_{расп}$) незначительно уменьшается после коррозионных испытаний.

Таблица 1. Антифрикционные свойства покрытий сплавами Cd(33)-Sn и Cd(24)-In, полученных из тартратных электролитов

Покрытие и режим осаждения	Антифрикционные свойства покрытий		
	Износостойкость, число возвратно-поступательных движений индентора при нагрузке 0,49 Н в пересчете на 1 мкм толщины покрытия	Коэффициент трения	Время прирабатывания, с
Cd(33)-Sn, стационарный режим	1150	0,25	135
Cd(33)-Sn, гальваностатический униполярный импульсный режим	1200	0,23	120
Cd(24)-In гальваностатический реверсивный импульсный режим	3500	0,21	80

Таблица 2. Паяемость покрытий сплавами Cd(33)-Sn и Cd(24)-In до и после коррозионных испытаний

Сплавы	Паяемость покрытий			
	До климатических испытаний		После климатических испытаний (камера влаги)	
	$K_{раст}, \%$	оценка	$K_{раст}, \%$	оценка
Cd(33)-Sn	85-90	Очень хорошая	75-76	Удовлетворительная
Cd(24)-In	83-88	Очень хорошая	80-85	Очень хорошая

Переходное электрическое сопротивление, измеренное при нагрузке 0,98Н составляет 0,028...0,032 Ом и незначительно возрастает (на 3...5%) после выдержки в камере влаги, что с одной стороны дополнительно подтверждает высокую коррозионную стойкость самих покрытий, а с другой стороны позволяет обеспечить надежность и ремонтпригодность изделий. Указанные зависимости позволяют обосновать возможность использования покрытий сплавами Cd(33)-Sn и Cd(24)-In для слаботочных контактов и покрытий под пайку, в т.ч. низкотемпературными припоями.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны составы электролитов для формирования гальванических покрытий сплавами Cd(33)-Sn и Cd(24)-In, отличающиеся от применяемых в настоящее время не только отсутствием высокотоксичных анионов, но и более низкой (в 2...4 раза) концентрацией ионов кадмия, что обеспечивается применением импульсного режима электролиза.

2. Исследованы физико-механические свойства покрытий, что позволило обосновать возможность использования покрытий сплавами Cd(33)-Sn и Cd(24)-In для слаботочных контактов и покрытий под пайку, в т.ч. низкотемпературными припоями.

Работа выполнена в рамках проекта № 0748-2020-0013 «Научные принципы формирования гетерогенных структур методами физико-химического диспергирования» (государственное задание вузу в сфере научной деятельности. Заказчик Министерство науки и высшего образования РФ).

Список литературы

1. Хунцария Э.М., Сафаров С., Григоров Б. Коррозия цинковых и кадмиевых гальванических покрытий в атмосфере различных районов Черного моря// Защита металлов. 1982. Т. 18, №5, С. 789-792.
2. Kulikova L. N., Volgin M. A., L'vov A. L. Cadmium composite materials for lithium batteries: Synthesis and investigation of electrochemical behavior //Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Т. 41. – №. 6. – С. 620-624.
3. Wakeham S.J., Hawkins G.J. Investigation of cadmium alternatives in thin-film coatings // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 2006. Т. 6286.
4. Кирикова Д. И. и др. Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза //Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. – Т. 24. – №. 3. – С. 32-38.
5. Kireev S. Y. et al. Methods to Determine the Current Efficiency in AC Electrolysis //Arabian Journal for Science and Engineering. – 2021. – Т. 46. – №. 1. – С. 343-352.
6. Виноградов С.Н., Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю. Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т.19, №3. С. 53-56.
7. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П. Методы определения паяемости покрытий// Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т.19, №2, С. 52-57.
8. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П. Теория, методы измерения и область применения переходного сопротивления гальванических покрытий// Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т.19. №4, с 5-8.

УДК 621.7.029: 621.357.7

Колесникова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 ОТ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ Ti, Zr-СОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Колесникова Анастасия Александровна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: nastya-koleso@mail.ru;

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

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

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., 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 выполнения работы выявлены основные закономерности формирования покрытий. Проведена оптимизация состава раствора и параметров процесса, исследованы физико-химические свойства покрытий с целью возможности применения их в качестве замены хроматным покрытиям.

Установлено, что включение ионов церия в покрытие улучшает его стойкость к питтинговой коррозии.

Ключевые слова: защита от коррозии, конверсионные покрытия, титан, цирконийсодержащие покрытия, подготовка поверхности, бесхроматная пассивация, пассивация алюминия.

PROTECTION OF THE 5556 ALUMINUM ALLOY AGAINST PITTING CORROSION BY Ti, Zr-CONTAINING COATINGS

Kolesnikova A.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the process of performing the work, the basic patterns of coating formation are identified. The composition of the solution and the process parameters were optimized, the physicochemical properties of the coatings were studied in order to be able to use them as a replacement for chromate coatings.

It is established that the inclusion of cerium ions in the coating improves its resistance to pitting corrosion.

Key words: corrosion protection, conversion coatings, titanium, zirconium-containing coatings, surface preparation, chromate-free passivation, aluminum passivation.

Введение

Известно [1], что локальная коррозия (точечная, питтинговая) является характерным видом разрушения алюминия и его сплавов и наблюдается, в основном, в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы, в частности, хлорид-ионы. Отмечается [2], что питтинговая коррозия является следствием нарушения пассивного состояния в отдельных точках поверхности металла.

Язвы могут быть мельчайшими и концентрированными или широко разбросанными и различными по размерам в зависимости от химического состава алюминиевого сплава, качества оксидной пленки и свойств корродирующей среды.

Образовавшийся питтинг на поверхности в дальнейшем может быть причиной развития межкристаллитной коррозии (МКК). Данный вид коррозионного разрушения особенно опасен тем, что его невозможно обнаружить визуально. МКК от поверхности может распространиться на критическую глубину и привести к разрушению ответственных деталей и конструкций.

В качестве защитных слоев поверхности алюминия и его сплавов широко используются конверсионные хроматные покрытия.

Известно, что растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома. Формирующиеся в них

конверсионные покрытия также содержат до 200 мг/м² токсичных соединений Cr(VI) [3].

В последние годы в качестве альтернативы хроматным слоям на алюминии и его сплавах в мировой практике все чаще используются наноразмерные адгезионные покрытия, полученные из растворов гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот [4,5].

Экспериментальная часть

В результате выполненной работы был разработан раствор для нанесения защитных титан-, цирконийсодержащих покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 на основе H₂TiF₆, H₂ZrF₆, Ce(NO₃)₃, с целью замены токсичного процесса хроматирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

В процессе выполнения работы выявлены основные закономерности формирования покрытий. Проведена оптимизация состава раствора и параметров процесса, исследованы физико-химические свойства покрытий с целью возможности применения их в качестве замены хроматным покрытиям.

Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формируются в растворе с pH 4,0-5,0, при комнатной температуре, за 2 минуты процесса.

Химический состав получаемых покрытий был

исследован методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обзорные спектры покрытий свидетельствуют о наличии в покрытии титана, циркония, алюминия, церия и кислорода.

Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие. Алюминий присутствует в форме оксида Al_2O_3 . Цирконий и титан присутствуют в покрытии в форме оксидов ZrO_2 и TiO_2 . Положение пика энергии для церия соответствует оксиду Ce_2O_3 . Испытания на питтинговую коррозию проводили, имитируя воздействия морского климата при постоянном контакте с морской водой. Исследуемые образцы погружали в раствор, содержащий 3% хлористого натрия и 0,1% перекиси водорода в соответствии с ГОСТ 9.913-90.

Исследование морфологии поверхности образцов с

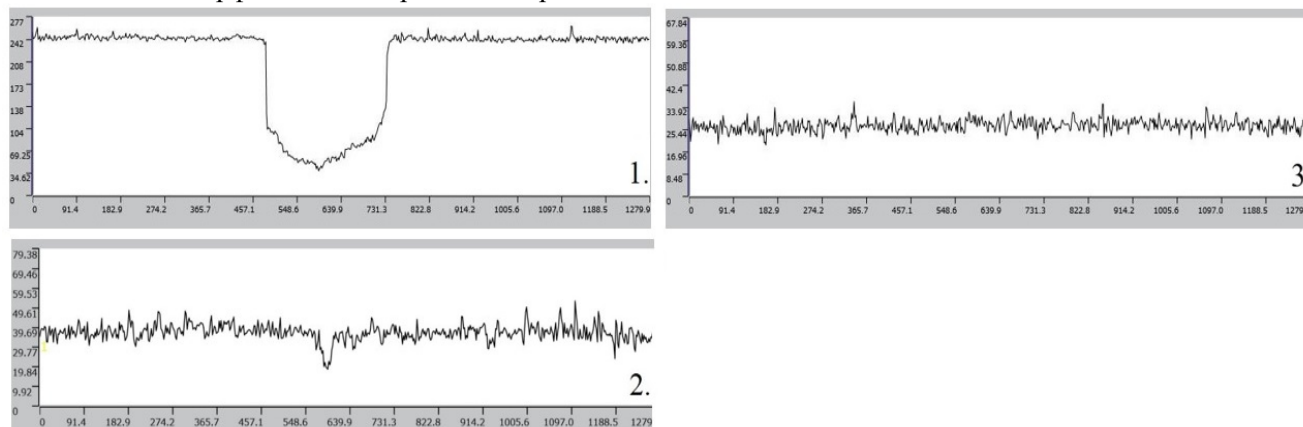


Рис. 1. Профилограммы образцов после после 2000 часов испытаний на питтинговую коррозию: 1 – АМг6; 2 – хроматное покрытие; 3 – Ti/Zr/Ce-содержащее покрытие

За это время средняя глубина и ширина очагов питтинговой коррозии составили: 205,8 и 268,7 мкм у сплава АМг6; 33,4 и 15,7 мкм у сплава АМг6 с хроматным покрытием.

Выводы

Установлено, что включение ионов церия в покрытие улучшает его стойкость к питтинговой коррозии.

Разработанный раствор, содержащий в своем составе: 1,2 г/л H_2TiF_6 , 1,2 г/л H_2ZrF_6 ; 1 г/л $Ce(NO_3)_3$ является хорошей альтернативой токсичным растворам хроматирования при защите алюминиевой поверхности от питтинговой коррозии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

Список литературы

1. Синявский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. -2-е изд., пер. и доп. /В.С. Синявский,

покрытием проводились с помощью объектива MPLAPONLEXT 100 на конфокальном лазерном микроскопе LEXT – OSL 4100. Для оценки структуры слоя, степени развития поверхности, оценки глубины и ширины очагов питтинговой коррозии исследовали изображения поверхности, а также профилограммы образцов после формирования конверсионного покрытия. Измерения проводили в двухмерной и трехмерной системе координат.

Как и ожидалось, первые очаги питтинговой коррозии появились у незащищенного сплава АМг6 - 216 часов от начала испытаний. Далее питтинг появился у хроматного покрытия через 1830 часов. Коррозия после 2000 часов испытаний у Ti/Zr/Ce-содержащего покрытия не наблюдалась.

В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

2. Сторчай Е.И. К вопросу о питтинговой коррозии алюминиевых сплавов / Е.И. Сторчай, А.В. Туковская // Защита металлов. 1965. Т. 1, № 3. С. 293-296.
3. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A. et al. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 1. P. 132-144.
4. Milosev I., Frankel G.S. // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. V. 165. – P. C127-C144.
5. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zhilenko D.YU. // Non-ferrous Metals. – 2016. No. 11. – P. 33-37.

УДК 621.793.02

Савицкая С.А., Митько Д.В., Бардина О.И., Григорян Н.С., Абрашов А.А.

ПЕРЕЗАРЯДКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ К ХИМИЧЕСКОМУ МЕДНЕНИЮ

Савицкая Сирануш Артуровна, ведущий технолог производства печатных плат ООО НПО «Прогресс»;

Митько Дарья Витальевна, магистрант 1-го года обучения кафедры ИМиЗК, e-mail: mitko.daria@yandex.ru;

Бардина Ольга Игоревна, магистр кафедры ИМиЗК;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент, профессор кафедры ИМиЗК;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, доцент кафедры ИМиЗК;

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

Настоящая работа посвящена исследованию перезарядки поверхности диэлектрика на стадии очистки-кондиционирования. Было установлено, что в присутствии в растворе соединения из класса четвертичных аминов заряд поверхность отверстий исходного диэлектрика меняется с положительного на отрицательный.

Ключевые слова: печатные платы, подготовка поверхности диэлектрика, очистка-кондиционирование, перезарядка поверхности диэлектрика

DIELECTRIC SURFACE RECHARGE DURING PREPARATION FOR CHEMICAL METALLIZATION

Savitskaya S.A.¹, Mitko D.V.², Bardina O.I.², Grigoryan N.S.², Abrashov A.A.²

¹ LLC SPA «Progress»

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This work is devoted to the study of the charge exchange of the dielectric surface at the stage of cleaning-conditioning. It was found that in the presence of a compound from the class of quaternary amines in the solution, the charge on the surface of the holes in the initial dielectric changes from positive to negative.

Keywords: printed circuit boards, dielectric surface preparation, cleaning-conditioning.

Введение

В связи с высокими темпами развития микроэлектроники возрастают требования к техническому уровню печатных плат (ПП), все более усложняется их конструкция, возрастает плотность монтажа, что влечет за собой снижение аспектного отношения (отношение диаметра отверстия к его высоте).

Изготовление ПП является многооперационным процессом, одной из важнейших стадий которого является химическое меднение. В результате этой стадии в отверстиях и на поверхности фольгированного диэлектрика формируется тонкий токопроводящий слой меди (0,3-1,0 мкм), на который впоследствии электролитическим способом наносится медный слой толщиной до 25-30 мкм.

Подготовка поверхности во многом предопределяет сплошность и адгезионные характеристики химически осажденного подслоя меди [1,2]. Современная технология подготовки перед химическим меднением включает в себя стадию очистки-кондиционирования, необходимую для удаления остатков органических загрязнений, а также т.н. кондиционирования – перезарядки поверхности отрицательно заряженного стекловолокна.

Диэлектрик, используемый для производства ПП, представляет собой эпоксидную смолу, армированную стекловолокном. Считается, что в процессе сверления отверстий стекловолокно оголяется и придаёт поверхности отрицательный заряд [3]. Наличие на поверхности стекловолокна отрицательного заряда затрудняет адсорбцию

одноименно заряженных частиц палладиевого активатора в отверстиях ПП, что препятствует полному активированию поверхности и приводит к получению дефектных покрытий.

Для нейтрализации статического заряда на поверхности стекловолокна используют раствор кондиционирования, обработка в котором способствует адсорбции и равномерному распределению палладия на последующей стадии активации [4]. Считается, что на стадии кондиционирования происходит перезарядка поверхности стекловолокна за счёт присутствия в растворе катион-активных ПАВ, в частности, четвертичных аммонийных солей, однако, экспериментальные подтверждения данному факту в литературе отсутствуют.

Методика эксперимента

Для оценки влияния исследуемых соединений на кондиционирующую способность производились измерения ζ -потенциала, который определяли на приборе Photocor Compact-Z. Измерение основано на зависимости электрофоретической подвижности частиц от их ζ -потенциала.

Диэлектрик FR-4 измельчали до мелкодисперсного состояния, после чего помещали в исследуемые растворы очистителя-кондиционера с соблюдением рабочих параметров процесса. Затем заполненную жидкостью с измельчёнными частицами диэлектрика кювету помещали в прибор, в котором создавалось электрическое поле. Под воздействием электрического поля частицы перемещались со скоростью, зависящей от их ζ -

потенциала. Эту скорость определяли с помощью запатентованной технологии M3-PALS [5] (рассеяние света с фазовым анализом), которая позволяет рассчитать электрофоретическую подвижность, а из неё – ζ -потенциал.

Экспериментальная часть

В качестве базового раствора очистки-кондиционирования был выбран раствор, содержащий 3,0-3,6 г/л моноэтаноламина и 0,60-0,75 г/л Синтанола АЛМ-10 (смесь оксиэтилированных синтетических высших жирных спиртов фракция C₁₂-C₁₄).

Параметры процесса очистки-кондиционирования были определены техническим заданием: $t=50-55^\circ\text{C}$, $\tau=5-10$ мин, механическое перемешивание.

Был измерен ζ -потенциал исходного диэлектрика (-31,0 мВ), а также диэлектрика после обработки в базовом растворе (-57,7 мВ) и в зарубежном аналоге, в качестве которого был выбран раствор очистки-кондиционирования шведской компании «J-KEM International AB» (+8,12 мВ).

С учётом литературных данных был подобран ряд аминоксодержащих и др. веществ, способных после адсорбции на поверхности диэлектрика, в силу своего строения изменять её заряд [4,6].

Была исследована кондиционирующая способность выбранных соединений, для чего определялся ζ -потенциал диэлектрика до и после стадии очистки-кондиционирования (табл.1).

Таблица 1.

Результаты измерений ζ -потенциала поверхности диэлектрика

№	Соединение	ζ , мВ
1	исходный диэлектрик	-31,0
2	зарубежный аналог	+8,12
3	смесь алкилдиметилбензиламмонийхлоридов	-23,4 ... -3,6
4	дидецилдиметиламмоний хлорид 50%	-24,0 ... - 6,0
5	дидецилдиметиламмоний хлорид 70%	-26,4 ... - 1,7
6	четвертичный кокоалкил амин этоксилат	+ 8,7 ... +10,0
7	водный раствор акрилового сополимера	-7,4
8	натриевая соль полиакриловой кислоты	-57,4
9	ПЭГ-400	-18,3

Как видно из приведенных результатов из всех исследованных соединений только четвертичный коалкил амин этоксилат перезаряжает поверхность до положительных значений. При концентрации данной добавки 0,6-1,5 г/л происходит изменение заряда поверхности диэлектрика с -31,0 мВ до 8,7-10,0 мВ, что сопоставимо с результатами кондиционирования в растворе зарубежного аналога. Следует отметить также, что предпочтительнее использовать раствор четвертичного кокоалкин амин этоксилата концентрацией 0,6-0,8 г/л, так как при увеличении содержания данной добавки снижается моющая способность раствора.

Заключение

Установлено, что использование в растворе очистителя кондиционера 0,6-1,5 г/л четвертичного кокоалкил амин этоксилата позволяет перезаряжать поверхность отверстий диэлектрика с -31,0 мВ до 8,7-10,0 мВ.

Список литературы

1. Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.

2. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технологии в электронной промышленности. - 2005. № 3. - С. 26–31.
3. Капица М. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. - 2005. № 5. - С. 22–25.
4. Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. - 2005. № 4. - С. 18-21.
5. Патент UK № 2361772B, 01.2006
6. Mittenzwey D. Особенности подготовки перед металлизацией и последующая металлизация перспективных материалов (AdvancedMaterials): тефлона, полиимида и др. Процессы фирмы Atotech (Германия) // Материалы докладов XII Международной конференции «Основные направления развития технологий, оборудования и материалов для производства печатных плат», - Москва, Россия 24-25 июня 2014. -С. 22-37.

УДК 621.7.029: 621.794.62

Новоточинова А.С., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Мазурова Д.В.

ФОСФАТИРОВАНИЕ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Новоточинова Анастасия Сергеевна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: nov-as98@yandex.ru

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

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

Мазурова Диана Викторовна, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии

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

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

Разработан низкотемпературный раствор (t 20°C) кристаллического противокоррозионного фосфатирования, содержащий катионы La^{3+} или Nd^{3+} , позволяющий осаждать противокоррозионные фосфатные покрытия массой $4,5 \div 4,9$ г/м², которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы.

Разработан низкотемпературный (t 20°C) раствор кристаллического адгезионного фосфатирования, содержащий ионы Ce^{3+} , позволяющий осаждать адгезионные фосфатные слои под ЛКП массой $3,5 \div 3,8$ г/м².

Ключевые слова: защита от коррозии, фосфатные покрытия, адгезионные покрытия, низкотемпературное фосфатирование, редкоземельные металлы.

PHOSPHATING IN A LOW-TEMPERATURE SOLUTION CONTAINING IONS OF RARE-EARTH METALS

Novotochinova A.S., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Mazurova D.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A low-temperature solution (t 20°C) of crystalline anticorrosive phosphating has been developed, containing La^{3+} or Nd^{3+} cations, which allows deposition of anticorrosive phosphate coatings weighing $4.5 \div 4.9$ g/m², which can be used in combination with oil or other inhibitory impregnation for protection from corrosion of the metal base.

A low-temperature (t 20°C) solution of crystalline adhesive phosphating containing Ce^{3+} ions has been developed, which allows deposition of adhesive phosphate layers under a paintwork weighing $3.5 \div 3.8$ g/m².

Key words: corrosion protection, phosphate coatings, adhesive coatings, low temperature phosphating, rare earth metals.

Введение

Современные технологии нанесения ЛКП на металлические поверхности предусматривают предварительное нанесение на них адгезионных фосфатных покрытий. Защитные свойства комплексного фосфатно-лакокрасочного покрытия, во много раз превосходят защитные свойства лакокрасочного покрытия без адгезионного фосфатного подслоя. Фосфатированию перед окрашиванием подвергаются поверхности изделий из чёрных и цветных (Al, Zn) металлов, которые будут эксплуатироваться в жёстких условиях.

Столь широкое распространение процессов фосфатирования для защиты металлов и сплавов от коррозии в сочетании с лакокрасочными и полимерными покрытиями обусловлено уникальным комплексом технических свойств фосфатных покрытий, таких как высокая прочность сцепления с металлической основой, высокая адсорбционная способность; высокие антифрикционные и экструзионные свойства и низкая электропроводность. Отечественными и иностранными производителями предлагается для различных целей ряд фосфатирующих растворов для формирования кристаллических фосфатных покрытий.

Одним из основных недостатков растворов кристаллического фосфатирования является их высокая

энергоёмкость, обусловленная повышенными рабочими температурами в пределах (50 – 75°C).

Другим существенным недостатком является содержание токсичных ионов никеля в составе фосфатирующего раствора с концентрацией Ni^{2+} 0,06 – 0,5 г/л.

В последние годы значительно ужесточились требования к качеству фосфатных покрытий, а также технологиям их нанесения, включая экономический и экологический аспекты, в связи с чем снижение рабочей температуры процессов фосфатирования, а также замена ионов никеля на более безопасные компоненты является актуальной задачей.

С учётом вышеизложенного целью настоящей работы является разработка низкотемпературного процесса осаждения кристаллических фосфатных покрытий с улучшенными характеристиками.

Экспериментальная часть

В качестве прототипа был выбран широко применяющийся в отечественной промышленности раствор на основе концентрата КФ-7 для нанесения кристаллических самостоятельных противокоррозионных фосфатных покрытий под промасливание и формирования адгезионных фосфатных слоёв под лакокрасочное покрытие, содержащий (в г/л): ZnO 9,94; H₃PO₄ 18,98; HNO₃

7,93; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,30; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,28.

Ксв,р. 4,0 - 4,3; Кобщ,р 34 - 40; рН 2.

В этом растворе при температуре 70°C за 12 минут формируются покрытия, характеризующиеся массой фосфатного слоя 5 – 10 г/м² и защитной способностью 35 – 45 с.

С учетом литературных сведений о благоприятном влиянии ионов редкоземельных металлов на свойства конверсионных покрытий, для замены ионов никеля (Ni^{2+}), участвующих в образовании кристаллических фосфатных слоёв, в растворы фосфатирования вводились ионы La^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} (в виде нитратов). Катионы РЗМ вводились в раствор в концентрациях от 0,02 до 0,2 г/л.

При попытке осадить фосфатные покрытия без нагревания были получены покрытия плохого качества с очень низкой ЗСА. Поэтому была исследована возможность получения качественных покрытий при комнатной температуре при введении в раствор хорошо зарекомендовавшего себя в процессах фосфатирования ускорителя гидроксилamina.

Исследована зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА Пк от концентрации гидроксилamina (ГА) в присутствии катионов РЗМ в растворе на примере катионов лантана при температурах 35°C и комнатной температуре. Установлено, что введение в раствор гидроксилamina при температурах ниже 40°C способствует резкому возрастанию массы фосфатного покрытия при концентрации ускорителя до 0,75 г/л, однако в этой области не происходит увеличения ЗСА. При концентрациях ГА 0,75 – 3 г/л масса фосфатного покрытия снижается до 2,5 – 4 г/м², что сопровождается повышением защитной способности до 50 – 85 с.

С учетом полученных результатов была определена оптимальная концентрация гидроксилamina при 20°C, которая составила 1 г/л.

Известно, что критерием завершенности процесса фосфатирования является стабилизация массы фосфатного слоя. Показано, что в присутствии гидроксилamina формирование фосфатного слоя независимо от природы РЗМ завершается в течение 12 мин.

Поскольку фосфатные покрытия обладают высокой пористостью, то в случае, когда они применяются в качестве самостоятельных противокоррозионных Пк, они пропитываются маслами или др. ингибирующими пропитками коррозии с целью повышения защитной способности. Была определена ЗСА покрытий, пропитанных веретенным маслом марки И-20А и ингибирующей пропиткой ИФХАН – 39У. Установлено, что пропитка фосфатных покрытий маслом или ингибирующей пропиткой ИФХАН – 39У увеличивает ЗСА исследуемых покрытий более, чем в 12 раз.

Были проведены сравнительные коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) по стандарту ИСО 9227 фосфатированных образцов,

пропитанных веретенным маслом марки И-20А или ингибирующей пропиткой ИФХАН – 39У, а также коррозионные испытания в течение 240 часов, окрашенных порошковой краской стальных образцов с адгезионным фосфатным покрытием, сформированным при комнатной температуре из раствора, содержащего ионы РЗМ.

Установлено, что первые очаги коррозии на фосфатных покрытиях, сформированных при 20°C наблюдались не менее, чем через 6 часов (Ce^{3+}). Наилучшие результаты показали промасленные образцы, сформированные из раствора, содержащие ионы неодима, на которых первые очаги коррозии наблюдались через 24 часа испытаний. Допустимое время до появления первых очагов коррозии по ИСО 9227 – 2 часа.

Таким образом, по результатам коррозионных испытаний наилучшими покрытиями в качестве самостоятельных противокоррозионных являются покрытия, осажденные из растворов, содержащие катионы лантана или неодима, а в качестве адгезионных – покрытия, сформированные из растворов в присутствии катионов церия III.

Была исследована прочность сцепления ЛКП с фосфатированной стальной поверхностью до и после коррозионных испытаний в камере соляного тумана (ИСО 9223) в течение 240 ч. Результаты показали, что адгезионная прочность покрытий, сформированных в присутствии ионов РЗМ при комнатной температуре как минимум в 2 раза выше адгезионной прочности окрашенных стальных образцов без фосфатного слоя. Окрашенные покрытия, сформированные из раствора, содержащего ионы Ce^{3+} обладают максимальной адгезионной прочностью (4,3 МПа), которая снизилась после коррозионных испытаний в течение 240 часов на 19%.

Выводы

Введение в раствор фосфатирования наряду с катионами РЗМ дополнительного азотсодержащего ускорителя (ГА) позволяет снизить температуру раствора до 20°C без ухудшения характеристик покрытия.

Разработан низкотемпературный раствор (t 20°C) кристаллического противокоррозионного фосфатирования, содержащий катионы La^{3+} или Nd^{3+} , позволяющий осаждать противокоррозионные фосфатные покрытия массой 4,5 ÷ 4,9 г/м², которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы.

Разработан низкотемпературный раствор (t 20°C) кристаллического адгезионного фосфатирования, содержащий ионы Ce^{3+} , позволяющий осаждать адгезионные фосфатные слои под ЛКП массой 3,5 – 3,8 г/м².

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

УДК 541.135

Перельгин Ю.П., Jaskula Marian

ЗАВИСИМОСТЬ pH ПРИКАТОДНОГО ПРОСТРАНСТВА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Перельгин Юрий Петрович, дтн, профессор, зав. кафедрой химии, e-mail: pyp@pnzgu.ru;
Пензенский Государственный университет.

Пенза, Россия

440026, Пенза, ул. Красная, д. 40.

Jaskula Marian, Prof. Dr. Habil. Jagiellonian university Faculty of chemistry 3

Jagiellonian university.

Cracow, Poland

Gronostajowa 30-387, Cracow, Poland.

Приводится вывод уравнения зависимости pH прикатодного пространства при электроосаждении металлов от плотности тока, pH в объеме электролита и катодного выхода по току водорода для случая разряда молекулы воды.

Ключевые слова: pH прикатодного пространства, плотность тока, выход по току водорода.

DEPENDENCE OF THE pH OF THE NEAR-CATHODE SPACE IN AN ALKALINE SOLUTION ON THE PARAMETERS OF ELECTROLYSIS

Pereygin Yuri Petrovich, dtn, Professor, Head of the Department of Chemistry, e-mail: pyp@pnzgu.ru;

Penza State University.

Penza, Russia

440026, Penza, Krasnaya str., 40.

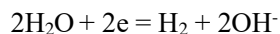
The equation of the dependence of the pH of the near-cathode space during the electrodeposition of metals on the current density, pH in the volume of the electrolyte, and the cathodic current yield of hydrogen for the case of the discharge of a water molecule is derived.

Key words: pH of the cathode space, current density, current yield of hydrogen.

Электрохимическое осаждение металлов на катоде широко используется в гальванотехнике [1] и в гидрометаллургии [2]. Совместно с выделением металла на катоде, как правило, параллельно протекают реакции, которые оказывают влияние на катодный выход по току и качество покрытия, т.е. на эффективность процесса. Значительное влияние на качество покрытия и катодный выход по току металла или сплава оказывает плотность катодного тока, что обусловлено выделением водорода, и как следствие подщелачиванием прикатодного пространства [3], и возможным образованием, вследствие этого, гидроксида осаждаемого металла. Последнее не позволяет проводить процесс электроосаждения при высоких плотностях тока и, следовательно, снижает производительность оборудования.

Знание математической зависимости pH_s прикатодного пространства от плотности тока и других параметров процесса электроосаждения металлов, позволит объяснить максимальную плотность тока получения качественного покрытия металлами.

В щелочном растворе, не содержащем йон разряжающегося металла, при pH более 7 - 8 [5] выделение водорода происходит в результате разряда молекулы воды:



При этом количество выделяемого на катоде водорода определяется по уравнению

$$dv = S \Delta i_b dt, \quad (1)$$

а количество ионов гидроксида отводимого от поверхности катода определяется уравнением

$$dv = -D_{\text{эф}} S \frac{\Delta c}{\delta} dt \quad (2)$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии анионов гидроксида, учитывающий перемещение ионов гидроксида от катода в объем раствора как за счет диффузии, так и под действием электрического поля [4].

Совместное решение уравнения (1) и (2) с учетом, что коэффициент активности ионов водорода равен единице приводит к следующей зависимости:

$$\Delta c = -\frac{\Delta i_b \delta}{D_{\text{эф}}}$$

где Δc разность концентраций ионов гидроксида у поверхности катода и в объеме раствора, которая с учетом $K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, равна

$$\Delta c = 10^{-(14-pH_s)} - 10^{-(14-pH_v)}$$

Необходимо отметить, что толщина диффузионного слоя зависит от плотности тока и в первом приближении данную зависимость можно описать следующим уравнением [6]:

$$\delta = \frac{\text{const}}{i_b^n}$$

Таким образом, с учетом всех принятых предположений получим следующее уравнение

$$10^{(pH_s-14)} - 10^{(pH_v-14)} = \frac{\text{const } i_b^{1-n}}{2FD_{\text{эф}}} \quad (3)$$

В случае если на катоде помимо выделения водорода в следствие разряда молекул воды, происходит осаждение металла, то с учетом, что $i_a = i_{\text{ВТ}_v}$ (i – общая катодная плотность тока, ВТ_v – катодный выход по току водорода), получим окончательное уравнение зависимости pH_s прикатодного пространства от плотности тока, выхода по току водорода и величины pH в объеме раствора в случае разряда на катоде молекул воды:

$$10^{(\text{pH}_s-14)} - 10^{(\text{pH}_v-14)} = \frac{\text{const } i^{1-n} \text{ВТ}_v^{1-n}}{2FD_{\text{эф}}} \quad (4).$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что с увеличением плотности катодного тока, выхода по току водорода, pH_s прикатодного пространства повышается по сравнению с pH_v в объеме электролита. При этом должна наблюдаться линейная зависимость между $\lg[10^{(\text{pH}_s-14)} - 10^{(\text{pH}_v-14)}]$ и $\lg i$.

Как показано в [3], наиболее значительное изменение pH_s наблюдается в интервале 5-7 что обусловлено переходом реакции выделения водорода от разряда ионов водорода к молекуле воды.

Уравнения (3) и (4) отличаются от уравнений, приводимых в [3], но, зависимость pH_s прикатодного пространства от рассмотренных параметров электролиза не изменяется.

При величине pH_s больше pH начала осаждения гидроксидов металлов [7, 8], в прикатодном пространстве непосредственно на поверхности катода происходит их образование, что приводит к ухудшению качества гальванического осадка.

На основании приведенных выше электрохимических реакций протекающих на катоде и полученных зависимостей pH прикатодного пространства от параметров электролиза (уравнения (3) и (4)), можно объяснить наблюдаемую на практике при электроосаждении металлов и сплавов, наличие максимальной плотности тока получения качественных покрытий.

Список литературы

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. -352 с.
2. Баймаков Ю.В., Журинов А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия.1977. 336 с.
3. Кублановский В.С., Городинский А.В., Белинский В.Н., Глущак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза - Киев: Наук. думка.1978.-212 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006, - 672 с.
5. Перельгин Ю.П. Электрохимия. Распределение тока на электроде между параллельными реакциями. - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун - та, 2016. - 95 с.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Мир.1967. - 856 С.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.- М.: «Химия» 1965.- 390 с.
8. Перельгин Ю.П., Рашевская И.В. О термине « pH начало осаждения гидроксидов тяжелых металлов»//Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. №3 С. 501-502.

УДК

Савостина Н.И., Латышев А.В., Зайцев А.Е.

ПРАКТИКА ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОРОШКОВОГО НАНЕСЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Савостина Наталия Игоревна старший научный сотрудник N_Savostina@vniigaz.gazprom.ru, Латышев Александр Викторович старший научный сотрудник, Зайцев Александр Евгеньевич ведущий инженер ООО Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - ООО «Газпром ВНИИГАЗ» РФ, 142717 Московская область, Ленинский район, сельское поселение Развилковское, поселок Развилка, Проектируемый проезд №5537, владение 15, строение 1.

Рассмотрено влияние катодной поляризации на защитные свойства порошковых эпоксидных покрытий, подвергшихся точечным ударным нагрузкам различной интенсивности, приведена оценка их эксплуатационной надежности, писаны проблемы, обнаруженные в процессе их применения.

Ключевые слова: магистральные трубопроводы, эпоксидные покрытия, дефекты покрытия, ударная нагрузка, катодная поляризация, порошковые покрытия.

THE PRACTICE OF EXPLOITATION OF FUSION-BONDED EPOXY COATINGS WHEN EXPOSED TO CATHODIC POLARIZATION

Savostina N.I., Latyshev A.V., Zaytsev A.E.

Gazprom VNIIGAZ LLC

The effect of cathode polarization on the protective properties of powder epoxy coatings is considered, their operational reliability is assessed, and the problems found during their operation are described.

Keywords: main pipelines, fusion-bonded epoxy coatings, coating defect, shock load, cathodic polarization.

В настоящее время для защиты от коррозии труб, соединительных деталей, монтажных узлов и запорной арматуры применяются наружные антикоррозионные покрытия на основе термопластичных и термореактивных материалов, наносимые в заводских и трассовых условиях. Расширение выбора конструкций и технологий нанесения таких покрытий является одним из актуальных вопросов повышения экономической эффективности строительства и эксплуатации объектов магистрального трубопроводного транспорта, при условии обеспечения заданных функциональных характеристик покрытий в условиях их реального применения.

Предшествующий опыт использования труб с эпоксидным покрытием в системе ПАО «Газпром» показал, что в условиях строительства тонкий слой эпоксидного покрытия зачастую не в состоянии противостоять существенным механическим

нагрузкам и воздействиям, возникающим в процессе транспортировки, погрузочно-разгрузочных и строительно-монтажных работ. В ряде случаев количество повреждений оказывалось столь значительным, что после сварки труб «в нитку» ремонт повреждений оказывался экономически нецелесообразным и такой участок подвергался переизоляции на месте с использованием полимерных липких лент.

В 1980-х годах в процессе применения серийно выпускаемых труб с эпоксидным порошковым покрытием на действующем газопроводе был выявлен не встречавшийся ранее на объектах ПАО «Газпром» дефект – образование куполообразных вздутий покрытия при воздействии минерализованных грунтовых вод и потенциала электрохимической защиты, достигающих в отдельных случаях диаметра 200-300 мм при высоте до 50 мм (рисунок 1).



Рис. 1. Дефекты, выявленные при обследовании трубопроводов
Fig.1. Defects identified during pipeline inspection

При анализе образовавшихся вздутий было установлено, что основными причинами их появления являются наличие микродефектов в эпоксидных порошковых покрытиях, которые не определялись при контроле сплошности покрытий электроискровым методом.

Указанный негативный опыт привел к нормативным ограничениям в применении эпоксидных материалов, в виде требований дополнительной защиты труб от механических воздействий и ограничения допустимого диаметра изделий.

В связи с появлением современных материалов нового поколения - двухслойных эпоксидных порошковых покрытий (толщина 750-1050 мкм) с высокими прочностными характеристиками, в ходе пересмотра нормативной документации, в работе над которой принимают участие специалисты ООО «Газпром ВНИИГАЗ», была оценена возможность снятия ряда нормативных ограничений, в том числе, по нанесению двухслойных эпоксидных покрытий на трубы большого диаметра (до 1420 мм) без дополнительной защиты. Проведены лабораторные исследования влияния катодной поляризации на свойства современных двухслойных эпоксидных покрытий после воздействия на них ударных нагрузок определенной величины.

Для исследования использовались предварительно подготовленные образцы из стали с нанесенным методом электростатического напыления двухслойным порошковым эпоксидным покрытием. Принципиальная схема лабораторной установки представлена на рисунке 2.

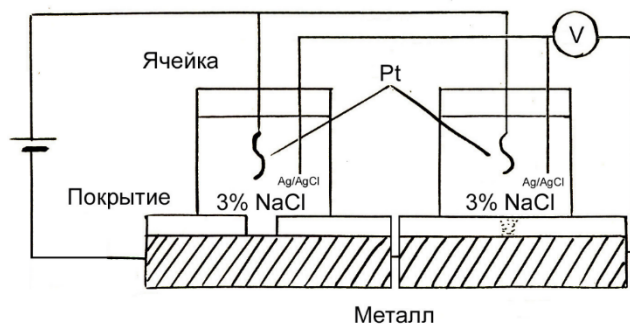


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки

Fig. 2. Scheme of laboratory installation

Полученные результаты свидетельствуют о том, что воздействие механической нагрузки может вызывать возникновение микродефектов покрытия, не определяемых существующими методами контроля. Проникновение электролита в зоне микродефекта возможно благодаря капиллярному эффекту, а также по осмотическому механизму, усиливающемуся при наложении тока катодной защиты. В результате проникновения электролита в объем покрытия в зоне микродефекта происходит замыкание электрической цепи. Далее имеет место целый ряд электрохимических и физико-химических процессов, протекающих как на границе «металл-покрытие», так и «металл-электролит». Формирующаяся в результате таких взаимодействий щелочная среда взаимодействует с покрытием, ослабляя адгезионные связи покрытия с металлом, происходит катодное отслаивание покрытия. Выделяющийся при этом водород, не имея свободного выхода, также способствует отслаиванию, усиливая давление на покрытие, которое при повышении температуры становится более эластичным. В результате образуется куполообразное вздутие покрытия (рисунок 3).



Рис. 3. Вздутие на поверхности порошкового эпоксидного покрытия, полученного при лабораторных испытаниях

Fig. 3. Swelling on the surface of the epoxy powder coating obtained in laboratory tests

Исходя из полученных результатов, на сегодняшний день нельзя однозначно утверждать, что описанные дефекты не будут в дальнейшем проявляться при эксплуатации эпоксидных порошковых покрытий.

УДК 621.7.029:621.357.7

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Ваграмян Т.А.

ПАССИВИРОВАНИЕ МАГНИЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ И/ИЛИ ЛАНТАНА

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: aabrashov@muctr.ru

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

Симонова Мария Александровна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., 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

Разработан раствор для нанесения защитных адгезионных лантан-, марганецсодержащих покрытий под ЛКП на поверхность магниевого сплава МА2-1 взамен высокотоксичных хроматных покрытий, а также в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий в легких условиях эксплуатации, например, для межоперационного хранения изделий.

Раствор, содержащий 1-6 г/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5-2 г/л KMnO_4 , позволяет при pH 2,0-3,0, температуре 18-30°C формировать в течение 2 мин на поверхности магниевого сплава МА2-1 конверсионные покрытия, состоящие из La_2O_3 , MnO_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

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

PASSIVATION OF THE MAGNESIUM SURFACE IN SOLUTIONS OF CERIUM AND/OR LANTHANUM SALTS

Abbrashov A.A., Grigoryan N.S., Simonova M.A., Vagramyan T.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A solution has been developed for applying protective-adhesive lanthanum-, manganese-containing coatings under paintwork on the surface of magnesium alloy AZ31B instead of high-toxic chromate coatings, as well as independent anticorrosive coatings under mild operating conditions, for example, for inter-operation storage of products.

A solution containing 1-6 g/l $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0,5-2 g/l KMnO_4 , allows at pH 2,0-3,0 and at a temperature 18-30°C to form conversion coatings consisting of La_2O_3 , MnO_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on the surface of AZ31B magnesium alloy in 2 minutes.

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

Введение

С целью защиты магниевых сплавов от коррозии и износа на их поверхность наносят защитные покрытия: лакокрасочные, гальванические (в т.ч. конверсионные) гидридные, аноднооксидные, газоплазменные и др. [1-3]. Ведущее место среди методов и средств защиты магния и его сплавов занимают конверсионные покрытия, как самостоятельные, так и в сочетании с ЛКП.

В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов в настоящее время чаще всего используются хроматные покрытия.

Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до 200 мг/м² Cr^{6+} , во многих странах применение конверсионных хроматных покрытий существенно ограничено либо запрещено.

В литературе в числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк и их сплавы [4,5]. С учетом изложенного, возможной заменой адгезионным конверсионным хроматным покрытиям могут стать

церий- или лантансодержащие конверсионные покрытия.

В рамках настоящего исследования разрабатывались церий- и лантансодержащие покрытия и проводилось их сравнение с хроматными покрытиями на магниевом сплаве МА2-1.

Экспериментальная часть

С учетом технологичности, безопасности, доступности в настоящей работе в качестве основных компонентов конвертирующих растворов были выбраны азотнокислые соли церия и лантана $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Согласно литературным сведениям, формирование покрытия на поверхности магния в растворах на основе солей церия или лантана начинается на катодных участках поверхности в результате увеличения pH в растворе, прилегающем непосредственно к поверхности металла, за счет восстановления кислорода (коррозии металла с кислородной деполяризацией). Образование пленок можно ускорить введением в раствор окислителей, которые катализируют катодную реакцию.

В настоящей работе в качестве окислителей с учетом литературных сведений были опробованы перекись водорода и перманганат калия.

Проведенные эксперименты позволили определить области концентраций компонентов раствора (1-6 г/л

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ или $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 15-20 мл/л H_2O_2), в которых формируются конверсионные равномерные покрытия хорошего внешнего вида и с высокой прочностью сцепления. Однако защитная способность покрытий невысока - цвет капли контрольного раствора изменяется на них в течение 15-20 с.

Следует отметить, что при замене перекиси водорода на перманганат калия (0,5-2 г/л) защитная способность формирующихся церийсодержащих покрытий возрастает до 30-34 с, а лантансодержащих до 50-54 с, что, по-видимому, объясняется их меньшей пористостью. Допустимый диапазон концентраций солей редкоземельных металлов при этом сохраняется. Вышеописанные эксперименты проводились при температуре рабочего раствора 18-25°C. Было установлено, что нагревание раствора до 40°C практически не отражается на защитной способности покрытий, дальнейшее нагревание нежелательно, поскольку приводит к некоторому ее снижению.

Исследование влияния кислотности раствора на защитную способность покрытий показало, что допустимые значения pH находятся в интервале 2,0-3,0. При $pH < 2,0$ покрытия не формируются, а при повышении pH раствора до значений $pH \geq 4$ в растворе выпадает осадок нерастворимых соединений

редкоземельных металлов.

Исследован химический состав формирующихся церий- и лантансодержащих покрытий. Обзорные РФЭ спектры покрытия, сформированного в рабочем растворе Ce/H_2O_2 , свидетельствуют о наличии в покрытии кислорода, церия, и магния. Из индивидуальных спектров церия и магния видно, что церий присутствует в покрытии в виде Ce_2O_3 , и CeO_2 , а магний в виде MgO и $Mg(OH)_2$. Лантан из рабочего раствора La/H_2O_2 , как и следовало ожидать, включается в покрытие в виде La_2O_3 . Марганец из рабочих растворов $Ce/KMnO_4$ и $La/KMnO_4$ включается в покрытие в виде оксида марганца VI.

Установлено, что в присутствии в растворе перекиси водорода в покрытие включается в 10 раз меньше магния, чем в присутствии перманганата калия, и существенно возрастает доля оксидов CeIV: отношение в покрытии CeIV/CeIII в этом случае возрастает в 3,5 раза (табл. 1). Это, вероятнее всего, объясняется большей окислительной способностью перманганата калия по отношению к магнию: стандартные потенциалы окислителей равны $E^{\circ}_{H_2O_2/2OH^-} = + 0,88V$ и $E^{\circ}_{MnO_4^-/MnO_2} = + 1,692V$ соответственно.

Таблица 1

Химический состав покрытий (РФЭ спектроскопия)

Элемент	Наименование пика	Количественный состав, %
Ce/H_2O_2		
Церий	$Ce3d^{4+}$	7,89
	$Ce3d^{3+}$	2,40
Кислород	O1s	86,56
Магний	Mg2p	3,14
$Ce/KMnO_4$		
Церий	$Ce3d^{4+}$	2,02
	$Ce3d^{3+}$	0,85
Кислород	O1s	60,28
Марганец	Mn2p3	6,20
Магний	Mg2p	30,65

Результаты коррозионных испытаний по ISO 4536 (SD test) магниевых образцов с церий- и лантансодержащими покрытиями, а также с хроматными слоями. Видно, что наибольшей защитной способностью обладают La, Mn-содержащие покрытия. Первые локальные очаги коррозии появились через 30 час испытаний. Наименьшей защитной способностью характеризуются Ce- и Ce, Mn-содержащие покрытия: продукты коррозии начинают появляться после 6 и 8 часов соответственно. Образцы с хроматным покрытием начинают корродировать после 20 часов экспозиции под солевыми каплями соответственно. Следует обратить внимание, что первые локальные очаги коррозии на магниевой основе без покрытия появляются уже через 0,5 часа коррозионных испытаний.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов магниевых сплавов МА2-1 с нанесенными конверсионными покрытиями,

окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecosolor ПЭ RAL 9016/P.

Испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний по международному стандарту ISO 9227 (табл. 2).

Следует отметить, что наименьшая глубина распространения коррозии под пленку ЛКП от надреза наблюдается у образцов с адгезионными хроматными и La, Mn-содержащими покрытиями (класс 9 по десятибалльной шкале согласно американскому стандарту ASTM D 1654-08).

Прочность сцепления ЛКП с поверхностью МА2-1 с адгезионным подслоем, определенная методом нормального отрыва (метод «грибков») приведена в табл. (табл. 3).

Таблица 2

№	Покрытие	Ширина распространения коррозии от линии надреза, h (ISO 9227)	Оценка распространения коррозии от надреза (ASTM D 1654-08)	
			Распространение коррозии от надреза, мм	Классификация (от 0 до 10)
1	Mg	9,58	6,32	4
2	Ce	0,86	1,08	7
3	La	0,6	0,56	8
4	Ce,Mn	0,78	1,03	7
5	La,Mn	0,26	0,16	9
6	Cr	0,15	0,2	9

Таблица 3

№	Покрытие	Прочность сцепления, МПа		Снижение адгезии, %
		До коррозионных испытаний	После коррозионных испытаний (240 ч)	
1	Mg	6,14	2,42	60,6
2	Ce	10,42	4,24	59,3
3	La	12,7	6,42	49,4
4	Ce,Mn	11,19	8,35	25,4
5	La,Mn	13,65	11,18	18,1
6	Cr	13,15	10,42	20,8

Видно, что прочность сцепления у образца с лантан-, марганецсодержащим адгезионным покрытием больше, чем у образца с хроматным покрытием: 13,83 и 13,65 против 13,15 МПа. Следует отметить, что снижение адгезии (%) после 240 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана у данных покрытий составляет 18,1 и 20,8% соответственно.

Выводы

Лантан-, марганецсодержащие покрытия по защитным характеристикам и прочности сцепления с ЛКП не только не уступают, но и превосходят применяемые в настоящее время хроматные покрытия

Лантан-, марганецсодержащие покрытия могут быть использованы в качестве адгезионных слоев под ЛКП вместо высокотоксичных хроматных покрытий, а также в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий в легких условиях эксплуатации, например, для межоперационного хранения изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

Список литературы

1. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В., Анतिकоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации. // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 95-105.
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Аснис Н.А. Адгезион-ные конверсионные покрытия под лакокрасочные покрытия на магниевых сплавах. // Цветные металлы. 2019. №10 (922). С.66-71.
3. Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А. Формирование пассивных пленок на магнии в щелочных растворах и абсорбция на них анионов органических кислот. // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 2. С. 41-48.
4. Chen Lin, Chen Changguo, Wang Ningning, Wang Jimin, Deng Ling, Study of Cerium and Lanthanum Conversion Coatings on AZ63 Magnesium Alloy Surface. // Rare Metal Materials and Engineering. 2015. V. 44. No 2. P. 333-338.
5. Montemor M.F., Simões A.M., Carmezim M.J. Characterization of rare-earth con-version films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection. // Appl. Surf. Sci. 2007. 253. P. 6922-6931.

УДК 621.793.3

Солопчук М.С., Бардина О.И., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Шмелькова П.О.

РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Солопчук Мария Сергеевна, аспирант кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, mariya.solopchuk.96@mail.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Бардина Ольга Игоревна, магистрант кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент, профессор кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Шмелькова Полина Олеговна, студент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Современные темпы развития электроники и ужесточение требований к качеству готовой продукции обуславливают повышение класса точности печатных плат (ПП). Химическое меднение является одним из наиболее ответственных процессов в производстве ПП. Стандартные растворы для процесса химического меднения ПП не удовлетворяют современным требованиям по технологическим характеристикам и свойствам получаемых покрытий. Настоящая работа посвящена разработке раствора химического меднения ПП, удовлетворяющего современным требованиям.

Ключевые слова: химическое меднение, печатные платы, подготовка поверхности диэлектрика, металлизация отверстий печатных плат, стабильность растворов.

ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Solopchuk M. S., Bardina O. I., Grigoryan N. S., Abrashov A. A., Shmelkova P. O.

Solopchuk Mariya Sergeevna, postgraduate student of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, mariya.solopchuk.96@mail.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.

Bardina Olga Igorevna, undergraduate student of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev.

Grigoryan Nelya Setrakovna, PhD of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev.

Abrashov Aleksey Aleksandrovich, PhD of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev.

Shmelkova Polina Olegovna, student of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev.

The modern pace of development of electronics and the tightening requirements for the quality of finished products lead to an increase in the accuracy class of printed circuit boards (PCB). Electroless copper plating is one of the most important processes in the PCB production. Standard solutions for the PCB electroless copper plating process do not satisfy modern requirements for technological characteristics and properties of the resulting coatings. This work is devoted to the development of PCB electroless copper plating solution satisfied modern requirements.

Keywords: electroless copper plating, printed circuit boards, dielectric surface preparation, metallization of printed circuit board holes, solution stability.

Опережающие темпы развития микроэлектроники требуют непрерывного повышения технического уровня ПП, который определяется ростом плотности монтажа электрорадиоизделий и повышением требований к надежности готовой продукции [1]. Одним из наиболее трудоёмких процессов в производстве печатных плат является процесс химического меднения, который служит для создания межслойных

металлизированных переходов с толщиной меди 0,3–1,0 мкм [2] и является основой для последующего гальванического осаждения меди. Отечественные стандартные растворы химического меднения [3] относятся к 70-м гг и не удовлетворяют современным требованиям по технологическим характеристикам (ресурс, стабильность, скорость осаждения) и свойствам покрытий, таким как сплошность, компактность и прочность сцепления с основой.

Российские производители печатных плат вынуждены использовать технологии зарубежных производителей, недостатками которых являются высокая стоимость импортных продуктов, обусловленная длинным логистическим плечом, необходимостью складских запасов, а также санкционные риски.

С учетом вышеизложенного разработка раствора химического меднения отверстий печатных плат является весьма актуальной научно-технической задачей.

В качестве базового раствора был выбран состав, содержащий, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7,9; Трилона Б 16,0; NaOH (свободная) 7,5; формалина 37% масс. 6,9 мл/л. Мольное отношение концентрации Трилона Б к концентрации ионов меди в базовом растворе составляет 1,5, что, как было установлено экспериментально, является минимальным значением, при котором формируются устойчивые комплексы с медью, и не наблюдается выпадение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при приготовлении раствора. Следует отметить, что это согласуется с литературными данными [4].

С целью определения оптимальной концентрации лиганда в растворе, было исследовано влияние мольного отношения концентрации Трилона Б к концентрации ионов меди на скорость осаждения Пк. При этом концентрация ионов меди оставалась неизменной (2 г/л), а концентрация Трилона Б варьировалась от 15,9 до 37,0 г/л. Установлено, что скорость образования покрытия практически не изменяется в большом диапазоне мольного отношения концентрации Трилона Б к концентрации ионов меди (от 3 до 6, что соответствует 31,7–63,5 г/л Трилона Б), что должно способствовать увеличению ресурса раствора. С учетом полученных результатов указанный диапазон был выбран в качестве рабочего.

С целью увеличения стабильности в раствор вводились стабилизаторы, в качестве которых были исследованы красная кровяная соль (ККС), желтая кровяная соль (ЖКС), этилендиамин, органическое азотсодержащее соединение (Д1), серосодержащее хелатное соединение (S1) в концентрациях от 0,1 мг/л до 2,0 г/л, а также комбинации вышеперечисленных соединений. При выборе соединений учитывали, что они с одной стороны должны стабилизировать раствор, а с другой – не снижать существенно скорость осаждения покрытия.

Стабильность раствора оценивали по ускоренной методике, впервые предложенной Шенбергом [5]. Исследуемый раствор объемом 250 мл нагревали до 75 °С, затем добавляли 3 капли коллоидного палладиевого активатора (13 мкг Pd) и фиксировали время начала разложения раствора. При реализации данного метода в более жестких условиях, объем активатора был увеличен в 10 раз.

Установлено, что наибольшей стабильностью (55 мин в жестких условиях) обладают растворы, содержащие 0,5 мг/л S1 и 1,0 мг/л Д1, при этом формируются сплошные однородные Пк со скоростью 3 мкм/ч.

С целью определения оптимальных концентраций щелочи и формальдегида, были исследованы зависимости скорости процесса от концентрации данных компонентов раствора. Установлено, что оптимальным диапазоном концентраций по щелочи является 15,4–19,8 г/л, а по формальдегиду 2,5–3,5 г/л.

Выводы

1. Разработан раствор химического меднения отверстий ПП, содержащий г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6,7–9,4; Трилона Б 31,7–63,5; NaOH 15,4–19,5; формалина 37% масс. 6,2–8,6 мл/л; 0,5 мг/л S1; 1,0 мг/л Д1, позволяющий осаждать сплошные медные Пк толщиной 0,9 – 1,0 мкм за 20 минут при температуре 22 – 24 °С, pH 12,6 – 12,8.

2. Разработанный раствор удовлетворяет современным требованиям по технологическим параметрам (стабильность, скорость осаждения) и свойствам осаждающихся покрытий (сплошность и прочность сцепления с основой).

3. Установлено, что введение в раствор серосодержащего хелатного соединения обеспечивает высокую стабильность раствора без снижения скорости осаждения покрытия.

4. Выявлено, что введение в раствор органического азотсодержащего соединения способствует формированию сплошных, однородных Пк светло-розового оттенка.

Список литературы

1. Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
2. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. Многослойные печатные платы. 2-е изд., перераб. и доп. М.: «Сов.радио», 1977. 248 с.
3. ГОСТ 23770-79 Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).
4. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1985. 144 с.
5. Farid Hanna, Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal. Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating // Materials Letters. 2003. Vol. 58. P. 104–109.

УДК 621.357.7+547.022

Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НИКЕЛИРОВАНИИ

Сосновская Нина Геннадьевна, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств, e-mail: sosnina148@mail.ru;

Истомина Наталия Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии электрохимических производств;

Корчевин Николай Алексеевич, д.х.н., профессор кафедры технологии электрохимических производств, Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Россия, 665835, Иркутская область, ул. Чайковского, д. 60

Розенцвейг Игорь Борисович, д.х.н., доцент, заведующий лабораторией галогенорганических соединений, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск, Россия
Выявление механизма блескообразующего действия органических добавок при электрохимическом никелировании является важной задачей современной гальваностегии. В настоящей работе рассмотрен структурный подход к изучению этого механизма, который заключается в направленном синтезе блескообразующих соединений путем последовательного введения структурных фрагментов в молекулы исследуемых блескообразователей.

Ключевые слова: блестящее никелирование, электролит Уоттса, органические добавки, структура, направленный синтез.

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF ORGANIC ADDITIVES ON THE FORMATION OF SHINY COATINGS DURING ELECTROCHEMICAL NICKEL PLATING

Sosnovskaya N. G., Istomina N.V., Korchevin N.A., Rosenzveig I.B.*

Angarsk State Technical University, Angarsk, Russia

*A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

The identification of the mechanism of the gloss-forming action of organic additives in electrochemical nickel plating is an important task of modern electroplating. In this paper, we consider a structural approach to the study of this mechanism, which consists in the directed synthesis of gloss-forming compounds by sequentially introducing structural fragments into the molecules of the studied gloss-forming agents.

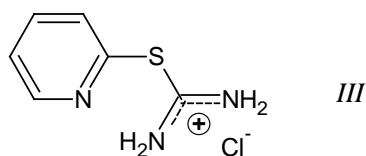
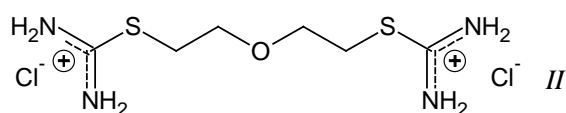
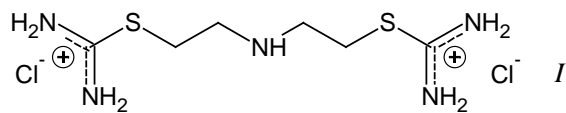
Keywords: brilliant nickel plating, Watts electrolyte, organic additives, structure, directed synthesis.

Получение блестящих никелевых покрытий непосредственно в гальванической ванне является важным процессом современной гальваностегии. При использовании наиболее часто применяемых разновидностей электролита Уоттса качественные блестящие покрытия образуются только при введении в электролит специальных добавок, как правило, органической природы [1]. В настоящее время известно десятки органических соединений различной структуры, обладающие блескообразующим эффектом при электрохимическом никелировании, но только некоторые из них входят в состав стандартных электролитов, применяемых для промышленного никелирования [2]. К используемым добавкам предъявляется широкий набор требований технологического, экономического и экологического характера, которым в целом не всегда отвечают даже широко применяемые вводимые реагенты. По этой причине во всем мире проводятся постоянные исследования по разработке новых блескообразователей. Несмотря на определенный прогресс в развитии теории блескообразующего действия, поиск новых блескообразователей осуществляется в основном на эмпирической основе. В настоящее время известно сотни органических веществ, которые могут применяться в этом качестве [3]. Параллельно с разработкой новых типов блескообразующих электролитов проводятся исследования и по механизму блескообразующего

действия. Условно эти исследования можно разбить на две группы. Первая группа объединяет исследования влияния добавок на морфологию и текстуру осадка. При этом молекула добавки рассматривается целиком и учитывается только влияние отдельных групп на возможность адсорбции добавки на поверхности осадка или возможность образования комплексных соединений в электролите с учетом структурного преобразования разряжающегося комплекса [4]. С использованием этих подходов разработано несколько теорий блескообразования [5], из которых наибольшее признание получила адсорбционная теория. Именно с подходом этой теории иногда рассматривается возможность участия отдельных фрагментов молекулы добавки к формированию адсорбционного слоя на поверхности осаждаемого металла [6]. Вторая группа исследований механизма блескообразования хотя и рассматривает молекулу добавки в целом, но выделяет в ней отдельные фрагменты, ответственные за определенные функции при блескообразовании (выравнивание поверхности осадка, блескообразующий эффект, антипиттинговый эффект и т.п.). С использованием такого подхода еще в середине прошлого века были предприняты первые попытки классификации реагентов – блескообразователей [7]. В зависимости от наличия определенных функциональных групп в молекуле добавки все блескообразователи были разбиты на два класса. На практике часто рекомендуется

использование в процессе добавок обоих классов [2], что усложняет аналитический контроль производства и корректировку ванн. Исходя из того, что за эффект образования блестящих покрытий отвечают только определенные группировки, которые соответствуют первому или второму классу блескообразователей, в литературе известны попытки направленного синтеза добавок, фрагменты которых соответствуют разным классам. Так, в работе [8] предложено объединить в одной молекуле эффект блескообразователей первого (сахарин) и второго класса (бутиндиол) и исследовано поведение при электроосаждении никеля N-бутинолсахарина, который был предложен как добавка к электролитам блестящего никелирования. Возможно из-за сложности получения этой добавки она не нашла практического применения.

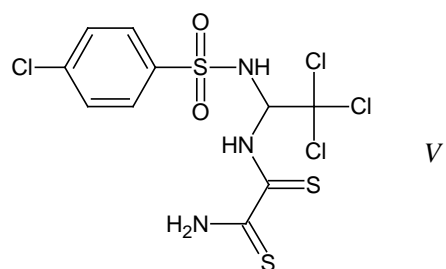
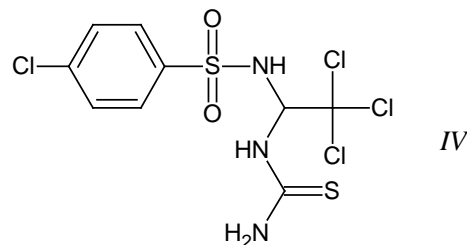
Именно такой подход, который заключается в направленном изменении структуры органической добавки, исследованной ранее, использован нами при исследовании блескообразователей нового типа, разработанных на кафедре ТЭП АНГТУ – функционализированных изотиуриониевых солей [9] и трихлорэтиламидов сульфоновых кислот [10]. Мы уже сообщали о блескообразующем эффекте некоторых представителей этих добавок [11, 12]. В данной работе рассматриваются другие производные, содержащие различные функциональные группы, которые могут быть ответственны за блескообразование. Исследованы изотиуриониевые соли, в состав которых входит эфирный и аминный фрагменты. Эти фрагменты по данным работы [7] могут усиливать блескообразующий эффект. Изучение изотиуриониевых солей – производных тиомочевинны обусловлено прежде всего тем, что сама тиомочевина хотя и не используется в промышленных электролитах никелирования, но интенсивно исследуется в этом направлении [13]. Применение некоторых изотиуриониевых солей для получения блестящих покрытий было описано ранее [14]. Нами впервые получены соли *I* и *II* реакцией хлорекса или бис(2-хлорэтил) амина с тиомочевинной и изотиуриониевая соль *III* из 2-хлорпиридина и тиомочевинны:



Синтезированные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Данные соли (*I–III*) хорошо растворяются в воде и в

сульфатном электролите Уотса, поэтому было исследовано их блескообразующее действие при нанесении никелевых покрытий и установлены режимы электролиза.

Для трихлорэтиламидов сульфоновых кислот впервые были исследованы производные, содержащие тиомочевинный (*IV*) и дитиооксамидный (*V*) заместители:



Блескообразующее действие солей *I–III* и трихлорэтиламидов *IV*, *V* изучалось на электрохимической установке в термостатируемой электрохимической ячейке емкостью 300 мл. Влияние плотности тока и концентрации органических добавок, а также кроющую способность используемого электролита предварительно определяли в угловой ячейке Хулла при силе тока 1 А в течение 10 мин. Толщина наносимого никелевого покрытия во всех случаях составляла 20 мкм. Необходимое время электролиза определяли с учетом толщины покрытия, применяя закон Фарадея. Качество покрытий оценивали визуально. Основными критериями оценки были блеск никелевого покрытия, наличие питтинга на его поверхности и пористость получаемого покрытия [15].

Экспериментально показано, что соли *I–III* концентрацией 0,05–0,5 г/л, при температуре 50±1 °С, рН 4,8–5,0 и плотности тока 4–15 А/дм² дают блестящие никелевые покрытия. Соединения *IV* и *V* также обладают блескообразующим действием и их эффективность зависит от концентрации добавки и плотности тока. Блестящие никелевые покрытия можно получить при добавлении в сульфатный электролит данных соединений концентрацией 0,01–0,02 г/л при плотности тока от 5 до 14 А/дм².

Одной из характеристик никелевых покрытий является их пористость, которая характеризует защиту от коррозии поверхности покрываемых деталей. Пористость никелевых покрытий определяли путем наложения фильтровальной бумаги, смоченной растворами гексацианоферрата калия и хлорида натрия. Во всех случаях были получены покрытия, обладающие низкой

пористостью. Например, при использовании тиомочевины никелевое покрытие, полученное в аналогичных условиях, содержит до 60 пор/см². Наименьшей пористостью (0,3 пор/см²) обладало покрытие, нанесенное при использовании соединения **IV**. Пористость никелевого покрытия, полученного с остальными добавками, также существенно ниже, чем пористость покрытия, наносимого в присутствии тиомочевины.

Методом рентгено-спектрального энергодисперсионного микроанализа определен качественный состав получаемых покрытий. При этом показано, что вхождение серы в состав покрытия не является определяющим фактором для получения необходимого блеска.

Таким образом, представленные результаты показывают, что введение структурных фрагментов (эфирный кислород, аминогруппа, изотиуроний, дитиооксамидный фрагмент) в органическую молекулу с известным блескообразующим действием дает блескообразователи новой структуры. Выявление таких блескообразующих фрагментов может способствовать развитию теории блескообразования и позволяет осуществлять направленный синтез добавок, обладающих высокой эффективностью. Дальнейшее исследование будут направлены на изучение комплексообразующей способности полученных добавок и возможность их адсорбции на поверхности катода.

Список литературы

1. **Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.** Никелирование: учебное пособие. [Под ред. В.Н. Кудрявцева]. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 192 с.
2. **Кудрявцев Н.Т.** Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.
3. **Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Keshavars Alireza, Iglauer Stefan.** Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2019. V.49, №.9. P.847-870. Обзор из *Journal of Applied Electrochemistry* / 2019. V. 49. N 9. P.847-870.
4. **Гудин Н.В.** Роль структурных факторов при электроосаждении металлов из растворов

комплексов. Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 9. С. 10-18.

5. **Березин Н.Б., Межевич Ж.В.** Развитие теории блескообразования. Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 9. С. 60-63.

6. **Шептицка Б.** Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 7. С. 805-810.

7. **Матулис Ю.Ю.** Электроосаждение блестящих защитно-декоративных покрытий. *Журнал Всесоюзного Химического общества им. Д.И. Менделеева*. 1963. Т. 8. № 5. С. 482-493.

8. **Моцкуте Д., Бернотене Г., Буткене Р.** Поведение сахара и его производных при электроосаждении металлов группы железа из кислых электролитов. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. № 12. С. 1472-1476.

9. Патент РФ № 2559614. 10.08.2015.

10. Патент РФ № 2583569. 10.05.2016

11. **Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Синеговская Л.М., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А.** Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиуруниевых солей // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27, № 4. С. 4-11.

12. **Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н., Руссавская Н.В., Данченко И.А., Истомина Н.В., Корчевин Н.А.** Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018. Т. 8, N 1. С. 106–114. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-106-114

13. **Mohanty U.S., Tripathy B.C., Das S.C., Misra V.N.** Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions // *Metallurgical and materials transactions*. 2005. V.36B, №12. P.737-741.

14. **Милушкин А.С.** Применение новых производных тиомочевины в качестве блескообразующих добавок при никелировании / А.С. Милушкин, Г.В. Дундене // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. №2. С. 311-314.

15. Практикум по прикладной электрохимии. Учебное пособие / Бахчисарайцыян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. др. Л.Химия. 1990. 304 с.

УДК 544.654.2

Фролов А.В., Киреев С.Ю.

РЕВЕРСИВНЫЙ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Фролов Анатолий Валерьевич, аспирант, ассистент кафедры «Химия и теория и методика обучения химии», e-mail: ji-di96@yandex.ru;

440026, Пенза, ул. Красная, д. 40

Киреев Сергей Юрьевич, д.т.н., доцент, декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет», Пенза, Россия

В настоящей работе экспериментально установлены зависимости катодного выхода по току, а также качество покрытий никелем от катодной плотности тока в гальваностатическом режиме электролиза из ацетатно-хлоридного электролита со смещением импульсов в анодную область.

Ключевые слова: никелевые покрытия, ацетатно-хлоридный электролит никелирования, нестационарный импульсный электролиз, реверсивный гальваностатический режим.

REVERSIBLE GALVANOSTATIC MODE OF DEPOSITION OF NICKEL COATINGS FROM AN ACETATE-CHLORIDE ELECTROLYTE

Frolov A. V., Kireev S. Yu.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Penza State University", Penza, Russia

In this paper, the dependences of the cathodic current output and the quality of nickel coatings on the cathodic current density in the galvanostatic mode of electrolysis from an acetate-chloride electrolyte with a pulse shift to the anode region are experimentally established.

Keywords: nickel coatings, acetate-chloride electrolyte nickel plating, non-stationary pulse electrolysis, reverse galvanostatic mode.

Введение

Металлы, осажденные на поверхности электрохимическим способом, зачастую придают улучшенный комплекс эксплуатационных свойств изделиям, на которые они нанесены. В частности, никелевые покрытия, имеющие лидирующие позиции в области гальваностегии, обладают высокой износостойкостью, твердостью, низким коэффициентом сухого трения – все это и определяет широкое использование никеля в качестве финишного металлического слоя, а хорошая адгезионная способность – в качестве подслоя. Кроме того, несмотря на большой электродный потенциал никеля по сравнению, к примеру, со сталью, он может быть использован для защиты последней от коррозии и придания декоративного вида, поскольку большинство методик позволяют получать качественные беспористые покрытия, обеспечивающие защиту длительное время во влажной атмосфере и ряде других агрессивных сред [1,2].

Теоретический анализ

Среди электролитов никелирования наиболее широкое распространение получили те, основным компонентом которых является сульфат никеля, так называемые электролиты Уоттса, в качестве буферной добавки применяется борная кислота. Неоднократно были отмечены [3,4] плохие буферные свойства подобных электролитов, следствием этого является необходимость частой корректировки pH, а также осуществление электролиза при заведомо низких значениях плотности тока. Помимо

электролитов Уоттса существуют работы [5,6], в которых рассматриваются фторборатные, сульфаминовые, хлоридные электролиты никелирования.

По нашему мнению перспективным является ацетатно-хлоридный электролит никелирования, разработанный Цупак Т.Е. с соавторами [4,7]. Явным преимуществом является возможность осаждения никеля из разбавленных электролитов, что снижает экологическую опасность методики никелирования. Вместе с этим представляется возможным вести процесс электролиза при высоких катодных плотностях тока, по сравнению с классическими электролитами Уоттса, несмотря на сниженную концентрацию катионов никеля в электролите. По мнению Цупак, последнее достигается за счет сразу двух путей подвода разряжающихся частиц к поверхности катода – за счет диффузии и миграции. Уксусная кислота и ацетат-ионы придают электролиту высокие буферные свойства, чем выгодно отличаются от борной кислоты. Все указанные преимущества являются причиной значительной интенсификации процесса никелирования при использовании ацетатно-хлоридного электролита, вместе с этим удается улучшить морфологию осадков, что в конечном счете прямым образом отражается на защитно-декоративных и специальных свойствах полученных покрытий [7].

Еще одним перспективным способом получения качественных гальванических покрытий с заданным комплексом эксплуатационных свойств и со

значительной интенсификацией процесса является использование нестационарных режимов электролиза [8]. В данном случае возникает ряд дополнительных регулируемых параметров, изменение которых так или иначе воздействует на свойства получаемых покрытий, к таким параметрам можно отнести форму и амплитуду импульсов, частоту их следования, скважность и прочее.

Известно, например, что в реверсивном гальваностатическом режиме электролиза с катодными прямоугольными импульсами, чередующимися с анодными (амплитуда первых должна быть выше), представляется возможным получение блестящих никелевых покрытий из электролитов, не содержащих блескообразующие добавки. В работе [9] данное обстоятельство объясняется тем, что использование реверсивного тока приводит к повышению pH прикатодной области в катодный период, а в анодный период – к увеличению концентрации катионов никеля. Образованный таким образом гидроксид никеля II претерпевает адсорбцию на поверхность катода, и способен выполнять ту же роль, что и выравнивающие добавки, улучшая качество металлического покрытия.

Экспериментальная часть

Электролиз проводили в прямоугольной ячейке объемом 200 мл. Катодами служили пластинки из меди марки М1 с рабочей площадью поверхности 4 см², в качестве анодов – графитовые пластины 50x70x5 мм. Поверхность катода подготавливали по ГОСТ 9.305-84.

Ацетатно-хлоридный электролит никелирования готовили из реактивов марки «ч» или «х.ч.» путем растворения в дистиллированной воде тетрагидрата ацетата никеля (187 г/л) и гексагидрата хлорида никеля (30 г/л) [7]. pH устанавливали на уровне 4,5 добавлением в электролит концентрированной соляной кислоты.

В качестве источников тока для осаждения никеля в импульсном гальваностатическом режиме использовали ИРС-Pro MF, подключенный к персональному компьютеру, а также генератор импульсов Г5-60, с последовательно включенным резистором на 50 Ом. Значение амплитудной плотности тока в импульсе контролировали осциллографически, замеряя падение напряжения на указанном резисторе [10].

Исследование влияния гальваностатического реверсивного режима электролиза на катодный выход по току осуществляли гравиметрически с использованием аналитических весов AND HR-200 с точностью ±0,0001 г, оценивая разницу в массе катода до и после электролиза. Качество никелевых покрытий оценивали визуально в соответствии с ГОСТ 9.306-85.

Для определения в импульсном реверсивном режиме общего количества электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку необходимо просуммировать катодные и анодные импульсы, несмотря на то, что в анодный период

осаждение металла не происходит. Теоретическую массу металла, выделившегося на катоде, можно найти по формуле (1):

$$m_{теор} = k \cdot S \cdot (t_1 \cdot i_k + t_2 \cdot i_a) \quad (1),$$

где k – электрохимический эквивалент, S – площадь рабочей поверхности катода, t_1 – длительность катодных импульсов, t_2 – длительность анодных импульсов, i_k и i_a – катодные и анодные плотности тока соответственно.

Изучение закономерностей при использовании реверсивного гальваностатического режима проводили при прочих оптимальных условиях, установленных нами ранее [10], а именно: температура 25°C, частота импульсов 1 Гц при скважности 2.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода по току никеля от анодной плотности тока смещенных импульсов при неизменном значении $i_k = 5$ А/дм²:

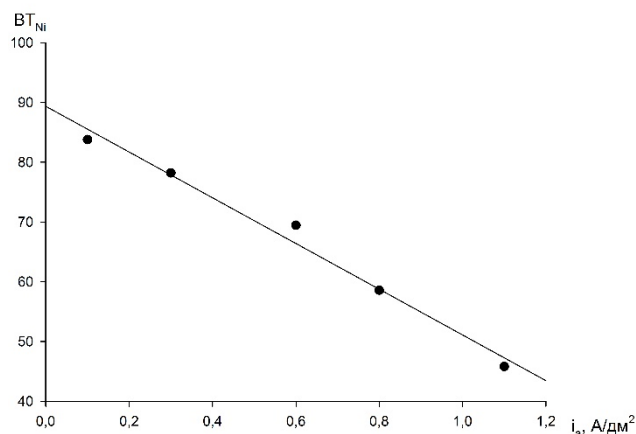


Рис. 1. Зависимость выхода по току никеля от анодной плотности тока смещенных импульсов при неизменном значении $i_k = 5$ А/дм².

Указанную зависимость можно описать уравнением прямой $VT_{Ni} = -38,27 \cdot i_a + 89,38$ с коэффициентом корреляции $r = 0,984$. С увеличением анодной составляющей качество покрытий улучшается от матовой поверхности до полублестящей, лишь при максимальном смещении в 1,1 А/дм² вновь появляется матовость.

Было решено исследовать зависимость выхода по току никеля от катодной плотности тока в более широком диапазоне при фиксированном значении анодного смещения 1 А/дм² (рисунок 2).

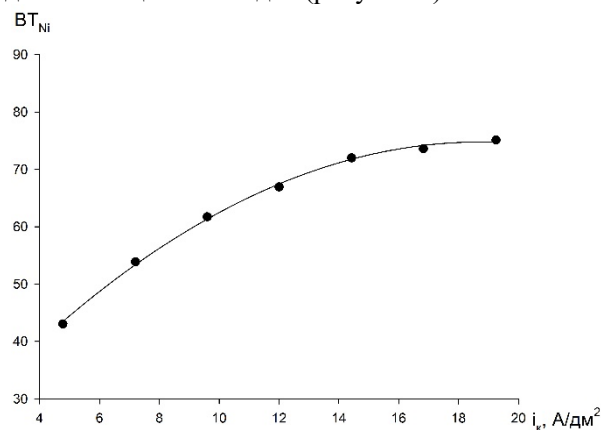


Рис. 2. Зависимость выхода по току никеля от катодной плотности тока с анодным смещением $i_a = 1$ А/дм².

Введение анодной составляющей позволило вести процесс электроосаждения при высоких значениях катодной плотности тока порядка 16–19 А/дм², дальнейшее увеличение данного параметра лишено смысла, поскольку выход по току никеля меняется незначительно, но вместе с этим возрастает вероятность возникновения дендритов по краям катода. Увеличение анодной составляющей до 2 А/дм² позволило снизить такую вероятность, однако дальнейшее увеличение амплитуды анодных импульсов ведет к значительному ухудшению качества покрытий – появление светлых и темных полос, отслаивание осадка от основы.

Заключение

Включение анодной составляющей в гальваностатический импульсный режим вызывает частичное растворение уже осажденного в катодный период металла, что приводит к обогащению прикатодного пространства катионами данного металла. Создаются условия для формирования новых центров кристаллизации и равномерного осаждения металла при последующих катодных импульсах, тем самым появляется возможность вести процесс электролиза при больших плотностях тока по сравнению с униполярными режимами.

Однако анодные импульсы большой амплитуды могут вызвать отрицательный результат, что, вероятно, связано с пассивацией поверхности металла, блокированием активных центров кристаллов и затруднением дальнейшего их роста в катодный период.

Выводы

Установлено, реверсивный гальваностатический режим позволяет улучшить морфологию покрытий никелем, а также вести процесс электролиза из ацетатно-хлоридного электролита никелирования при высоких значениях катодной плотности тока порядка 16–19 А/дм², при заданном анодном импульсе до 2 А/дм².

Список литературы

1. **Седойкин А. А.** Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами / А. А. Седойкин, Т. Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – № 1. – С. 10-17.

2. **Спиридонов Б. А.** Электроосаждение никеля из сернокислых электролитов с окси- и дикарбоновыми кислотами / Б. А. Спиридонов, Ю. В. Соколов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. – Т. 15. – № 1. – С. 23-27.

3. **Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н.** Никелирование: учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 198 с.

4. **Пеганова Н. В.** Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме / Н. В. Пеганова, Т. Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – Москва, 2007. – Т. 15, №4. – С. 18-24.

5. **Курнакова Н. Ю.** Закономерности электроосаждения никеля из низкоконцентрированного хлоридного электролита: Автореф. канд. техн. наук. – Новочеркасск, 2009 – 23 с.

6. **Балакай В. И.** Возможность увеличения скорости нанесения никелевых покрытий из хлоридного электролита / В. И. Балакай, Н. Ю. Курнакова, А. В. Арзуманова, К. В. Балакай, И. В. Балакай // Журнал прикладной химии. – 2009. Т. 82. – № 2. – С. 262-267.

7. **Цупак Т. Е., Крыщенко К. И.** Перспективы применения в приборостроении никелевых покрытий, полученных из электролита на основе ацетата никеля // Научн.-практ. конф. «Гальванические и специальные покрытия в электронике». Тез. докл. М.: Изд. центр РХТУ. – 2006. – С. 65-67.

8. **Костин Н. А.** Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

9. **Полукаров Ю. М., Гринина В. В.** Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, – 1985, – Т. 22, – С. 3-62.

10. **Киреев С. Ю., Фролов А. В.** Электроосаждение никелевых покрытий из ацетатно-хлоридного электролита с использованием гальваностатического импульсного режима электролиза // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – №. 12. – С. 32-37.

УДК 621.357.7

Хазанов Н.А., Писарев Д.А., Солонин М.Д., Аснис Н.А., Григорян Н.С.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА (ВПЯМ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ

Хазанов Николай Андреевич, студент 1 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: khazanovk@mail.ru;

Писарев Дмитрий Андреевич студент 4 курса бакалавриата кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Солонин Михаил Дмитриевич, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

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

Исследован процесс никелирования ППУ в зависимости от состава электролита и параметров электролиза. Модифицирован состав электролита и определены параметры процесса электроосаждения, позволяющие получать на поверхности пенополиуретана никелевые покрытия, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов для нанесения каталитически активных покрытий.

Ключевые слова: *металлические катализаторы, металлизация высокопористых ячеистых материалов, никелирование, композитные никелевые покрытия, металлические высокопористые ячеистые материалы, никелевый ВПЯМ.*

PRODUCTION OF NICKEL-BASED, HIGHLY POROUS CELLULAR MATERIAL (HPCM) USING A POLYURETHANE FOAM MATRIX

Khazanov N.A., Pisarev D.A., Solonin M.D., Asnis N.A., Grigoryan N.S.

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

In the course of the work, studies were carried out aimed at studying the process of nickel plating of polyurethane with different deposition parameters. As a result of the research work, the composition of the electrolyte and the parameters of the electrodeposition process were developed, which make it possible to obtain coatings that meet the requirements for catalyst carriers for the deposition of catalytically active coatings.

Keywords: *metal catalysts, metallization of highly porous cellular materials, nickel plating, composite nickel coatings, metal highly porous cellular materials (HPCM).*

Каталитические процессы широко используются в различных отраслях промышленности для реализации всевозможных процессов [1].

Широкое распространение находят гранулированные и блочные носители катализаторов. Первый тип характеризуется высокой удельной поверхностью, низкой стоимостью и простотой в производстве. Однако, данная структура обладает рядом недостатков, которые ограничивают повсеместное применение в химической промышленности. В частности, они имеют низкую стойкость механическому истиранию под действием сильных потоков и, зачастую, высокое сопротивление проходящим потокам. Данный недостаток решается использованием блочных носителей, которые уступают гранулированным в удельной поверхности [2-3].

Среди блочных носителей катализаторов особый интерес представляют носители на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) ввиду низкого гидро- и аэродинамического сопротивления. ВПЯМ могут быть керамическими или металлическими. Керамические ВПЯМ обладают высокой удельной поверхностью, но не стойки к механическим воздействиям и термоударам.

Металлические ВПЯМ являются перспективными носителями катализаторов, так как перекрывают недостатки гранулированных катализаторов, такие как высокое аэродинамическое

сопротивление и истираемость с последующим уносом из зоны реакции, а также керамических ВПЯМ, обладающих недостаточной прочностью [4].

Никелевые ВПЯМ обладают высокой теплопроводностью и устойчивостью к кратковременным перепадам температур по сравнению с керамическими аналогами. Никель устойчив в агрессивных средах, что даёт возможность использовать его в разнообразных каталитических процессах. Все это делает никелевые ВПЯМ интересным материалом-носителем для современных катализаторов. Вместе с тем по площади удельной поверхности никелевые ВПЯМ существенно уступают порошковым структурам типа цеолит. В связи с этим часто поверх никелевой матрицы стараются нанести подобные цеолитам структуры. Однако, никелевые покрытия имеют низкую адгезию к оксидным слоям, что может приводить к уносу каталитического материала [2-3].

Таким образом, создание металлической матрицы катализатора на основе никелевого ВПЯМ с улучшенной адгезией к последующему оксидному слою является актуальной научно-технической задачей.

В данной работе был усовершенствован процесс изготовления высокопористого ячеистого металлического материала методом копирования пенополиуретановой матрицы. Схема получения ВПЯМ представлена на Рис. 1

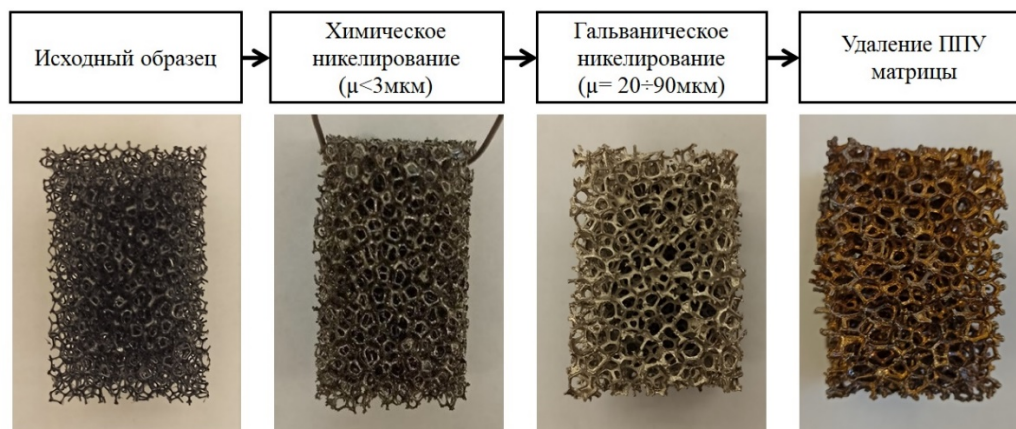


Рис. 1 Полный цикл получения ВПЯМ

Для реализации гальванического осаждения никеля на пенополиуретановые образцы необходимо обеспечить электрическую проводимость поверхности диэлектрика.

Из доступных методов придания электропроводности (нанесение токопроводящего лака и химическая металлизация) выбор был сделан в пользу химического никелирования с учетом большей равномерности получаемого электропроводящего никелевого слоя у поверхности и в глубине образца.

Толщина слоя химического никеля на полимерной матрице составляла до 3 мкм, а содержание фосфора в покрытии 3-5%.

Процесс гальванического никелирования проводили до увеличения массы никелированного образца ППУ за счет электролитического никеля на 13-15 г. Средняя скорость осаждения гальванического слоя составил 0,5 г/ч.

Для оценки работоспособности электролитов при низких плотностях тока, которые реализуются на дальних от анодов участках, т.е. в глубине образца ВПЯМ, были проведены исследования с применением ячейки Хулла для всех исследуемых электролитов.

По завершении электролиза из металлизированных образцов ВПЯМ изготавливались поперечные шлифы на ручном шлифовально-полировальном станке, в качестве заливки использовалась эпоксидная смола.

С помощью фотографий поперечных шлифов образцов были измерены толщины никелевых слоев, полученных электролизом из модифицированных электролитов никелирования.

По соотношению толщин никелевого покрытия в глубине и на поверхности оценивали распределение толщины никелевого слоя на поверхности и в объеме пористого образца.

До последующего нанесения каталитического слоя на никелевый ВПЯМ пенополиуретановую матрицу необходимо удалить из никелированного образца ВПЯМ. Пенополиуретан может быть удален путем отжига при высокой температуре, поскольку не

является термостойким, при воздействии высоких температур будет испаряться через поры металлического покрытия. Однако, при термической обработке металла необходима дополнительная защита поверхности металла от окисления с помощью восстановительной атмосферы.

В лабораторных опытах был применен метод двухстадийной термообработки. На первой стадии происходило нагревание образца в воздушной атмосфере при 200 °С в открытом тигле в течение 2-3 ч, пенополиуретан внутри него размягчался, закипал и переходил в газообразное состояние, после чего на второй стадии температура повышалась до 450 °С, в тигель добавлялся карбонат аммония, после чего, тигель закрывался крышкой для создания инертной атмосферы. На данной стадии происходила термостабилизация никеля, частично устранялись внутренние напряжения в никеле.

Т.о., в результате проделанной работы разработан процесс никелирования ППУ с целью создания высокопористого ячеистого металлического материала, состоящий из следующих стадий: подготовка к химическому никелированию => химическое никелирование => гальваническое никелирование => двухстадийная термообработка с целью удаления пенополиуретановой матрицы и ослабления внутреннего напряжения никеля.

Список литературы

1. «Технология катализаторов» (учебник). Под ред. Мухленова И.П. – 3-е. изд., перераб. Ленинград: Химия 1989г. 19с
2. Стайлз Э.Б. Носители и нанесённые катализаторы. Теория и практика: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия, 1991. 240 с.
3. Arnoldy P., et al. Temperature-programmed reduction of Al₂O₃-, SiO₂- and rhenium oxide (Re₂O₇) catalysts. J: Catal. 93. (1985). P. 231-245.
4. Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитической очистки газов / Леонов А. И. Сморгыо О. Л., Ромашко А. Н. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т.39, №5. С. 691-700.

УДК 621.7.029:621.794.62

Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Щербакова Е.А., Абрашов А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ В РАСТВОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Мазурова Диана Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Щербакова Екатерина Александровна – студентка кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, ekaterina.scherbakowa@gmail.com

Абрашов Алексей Александрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

Изучено влияние растворимых солей церия в низкотемпературном фосфатирующем растворе на свойства осаждаемых покрытий на стали. солей церия. Установлено, что введение солей церия (Ce^{4+} и Ce^{3+}) в растворы с оптимальной концентрацией гидроксиламина и м-НБС не оказывает заметного влияния на характеристики покрытий, в отличие от растворов с ускорителем гидроксиламином: при введении церия происходит увеличение ЗСА.

Ключевые слова: низкотемпературное фосфатирование, конверсионные покрытия, фосфатные покрытия, обработка поверхности, защита от коррозии

STUDY OF THE INFLUENCE OF CERIUM SALTS OF LOW-TEMPERATURE PHOSPHATING SOLUTION

Mazurova D.V., Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Shcherbakova E.A., Abrashov A.A.

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

The effect of soluble cerium salts in a phosphating solution on the properties of deposited coatings on steel has been studied. It was found that the introduction of (Ce^{4+} and Ce^{3+}) into solutions with an optimal concentration of hydroxylamine and m-NBS does not have a noticeable effect on the characteristics of coatings, in contrast to solutions with an accelerator hydroxylamine: when cerium is introduced, an increase in ZSA occurs.

Keywords: low-temperature phosphating, conversion coatings, phosphate coatings, surface treatment, corrosion protection

Введение

По доступности сырья, простоте использования особого внимания заслуживает фосфатирование поверхности как метод подготовки поверхности металлов и сплавов под лакокрасочные, смазочные материалы и другие виды покрытий [1-2]. Технологии фосфатирования широко используются в различных областях промышленности для защиты металлических изделий от коррозии. Для получения качественных покрытий зачастую применяются растворы высоких температур (до 90°C), что приводит к повышенному шламообразованию и затратам на потребляемую электроэнергию [3-4].

Снижение температуры раствора возможно в присутствии различных ускорителей и добавок, которые позволяют осаждать качественные покрытия за технологически приемлемое время [5-8]. В мировой литературе встречаются разрозненные сведения, посвященные данной теме, поэтому исследование различных добавок, вводимых в низкотемпературный раствор фосфатирования для улучшения характеристик фосфатных слоев, является актуальной научно-технической задачей.

Экспериментальная часть

Объектом исследования стал раствор, содержащий ZnO – 9,94 г/л, H_3PO_4 –18,98 г/л, HNO_3 –7,93 г/л. Все покрытия осаждали в равновесных растворах с добавлением ускорителей фосфатирования, позволяющих формировать покрытия при комнатной температуре. Из всех упоминающихся в литературе возможных вариантов ускоряющих добавок наиболее удобными в технологическом отношении, а также менее токсичными соединениями являются гидроксиламин серноокислый (ГА) и метанитробензосульфат натрия (м-НБС), которые и были выбраны для исследований. Целью работы была оценка влияния добавок в различных диапазонах концентраций на характеристики процесса фосфатирования и качество фосфатных слоев. Продолжительность осаждения составляла 10 мин.

В исследуемом растворе в присутствии 2-4 г/л гидроксиламина возможно сформировать покрытия, пригодные как для промасливания, так и для последующего окрашивания. Однако, такие покрытия не рекомендуются к окрашиванию методом электрофореза, так как имеют достаточно большую удельную массу. Возможность снижения массы слоя исследовалось далее путем модификации раствора

введением дополнительных добавок. С учетом ранее полученных сведений о благоприятном влиянии ионов редкоземельных металлов на свойства фосфатных покрытий [9], в раствор были введены ионы Ce^{4+} и Ce^{3+} в виде растворимых $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и малорастворимых $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ соединений. Рассмотрено влияние солей редкоземельного металла на качество осаждаемых покрытий в растворе с содержанием 2 г/л гидроксилamina (рис. 1).

Установлено, что введение солей церия (IV) при комнатной температуре практически не изменяет удельную массу фосфатного слоя и даже увеличивает в случае использования нитрата церия (III) до $7,0 \text{ г/м}^2$, при этом наблюдается некоторое увеличение защитной способности покрытий.

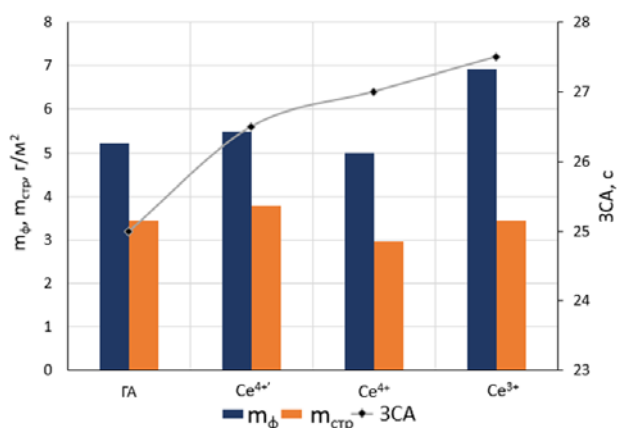


Рис. 1. Зависимость m_ϕ , $m_{стр}$ и ЗСА от добавок* в растворе, содержащем 2 г/л гидроксилamina
* 80 мг/л $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$; 80 мг/л $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; 8 мг/л $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Зависимость характеристик фосфатных покрытий от концентрации растворимой соли Ce^{4+} , вводимой в раствор в диапазоне от 10 до 200 мг/л представлена на рис. 2.

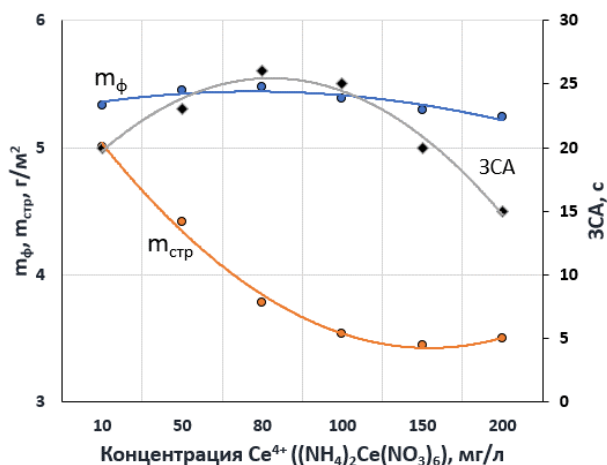


Рис. 2. Зависимость m_ϕ , $m_{стр}$ и ЗСА от концентрации ионов Ce^{4+} в растворе, содержащем 2 г/л гидроксилamina

Установлено, что увеличение концентрации соли $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в растворе приводит к значительному уменьшению массы стравившегося металла, при этом наблюдается экстремальная зависимость защитной способности покрытий от концентрации добавки. Покрытия с лучшими характеристиками осаждаются при содержании 80-100 мг/л данной соли.

Предполагается, что в процессе фосфатирования микрочастицы дисперсной фазы нерастворимых соединений церия, адсорбируясь на обрабатываемой поверхности, формируют новые центры кристаллизации, способствующие измельчению растущих зерен фосфатов и уплотнению образующихся покрытий, что снижает их пористость и повышает защитные характеристики.

С помощью оптического микроскопа была исследована структура фосфатных покрытий, формирующихся при комнатной температуре в присутствии в растворе гидроксилamina, солей церия Ce^{4+} и Ce^{3+} . Фотографии показали, что структуры покрытий, осажденных в низкотемпературных растворах, близки к структуре осажденных фосфатных слоев в традиционном растворе КФ-7, работающем при $70^\circ C$. Так как такие покрытия возможно использовать в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий, то образцы были пропитаны веретенным маслом марки И-20А и определена маслосъемность исследуемых осадков. Выявлено, что маслосъемность у исследуемых фосфатных слоев близка, и составляет от 4,3 до 4,8 г/м².

Коррозионные испытания промасленных фосфатированных стальных образцов проводились в камере соляного тумана марки Ascott S120Ip, где происходило непрерывное распыление раствора хлористого натрия (50 г/л) при температуре $35^\circ C$ (ASTM B117). Коррозионная стойкость и защитная способность фосфатного покрытия определялась, как время до появления следов коррозии покрытия и основы соответственно (ИСО 9227).

Коррозионные испытания, показали, что лучшими характеристиками обладают покрытия, осажденные из растворов с солями церия.

Из полученных ранее результатов известно, что добавление м-НБС в раствор фосфатирования снижает массу фосфатного покрытия, однако, происходит интенсивное растворение металла подложки. Было изучено влияние солей церия на процесс осаждения покрытий в растворах, содержащих 1,2 и 2 г/л гидроксилamina и 0,5 г/л м-НБС, в которых осаждаются покрытия с массой фосфатного слоя несколько больше массы стравившегося металла.

В первом растворе, вследствие добавления солей церия, не наблюдалось видимых изменений в характеристиках фосфатных покрытий, в то время как во втором растворе произошло незначительное уменьшение массы фосфатных покрытий. Фосфатные слои, полученные из данных растворов, характеризовались m_ϕ , равной 2,5 – 3,5 г/м². Однако при этом также наблюдалось уменьшение защитных

характеристик слоев, повидимому связанных с уменьшением толщины фосфатного осадка без соответствующего изменения морфологии поверхности, а именно измельчения зерна фосфата.

Таким образом, в данных растворах добавки солей церия не привели к положительным изменениям характеристик покрытий, в растворе же без м-НБС происходило увеличение защитной способности (рис. 1).

Таким образом, совместное использование ГА и м-НБС в растворе кристаллического фосфатирования не приводит к каком-либо преимуществам в характеристиках покрытий. Добавление солей церия в раствор с ГА увеличивает защитные характеристики и несколько массу фосфатного покрытия, в большей степени для растворимой соли трехвалентного церия.

Заключение

Обнаружено, что введение растворимых солей церия (Ce^{4+} и Ce^{3+}) в растворы с двумя ускорителями гидроксиламином и м-НБС не оказывает заметного влияния на характеристики покрытий, в отличии от растворов с ускорителем гидроксиламином, в котором при введении церия происходит увеличение ЗСА слоев.

Таким образом, разработан энергоресурсосберегающий процесс кристаллического фосфатирования стали, позволяющий формировать кристаллические фосфатные слои с высокими защитными свойствами за 10 минут процесса. Значительное уменьшение энергопотребления достигается за счет снижения до 18-22°C рабочей температуры раствора фосфатирования.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028»

Список литературы

1. Shihao Hu, Mustafa Muhammad, Mengzhe Wang, Ruina Ma. Corrosion resistance performance of nano-MoS₂-containing zincphosphate coating on Q235 steel // Materials Letters. 2020. Vol. 265. P. 127256.
2. Minqi Sheng, Yi Wang, Qingdong Zhong, Hongyan Wu et al. The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel // Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 205. №11. P. 3455 – 3460.
3. M. Arthanareeswari, P. Kamaraj, M. Tamilselvi and S. Devikala. A low temperature nano-TiO₂ incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. P. 9012 – 9025.
4. Elshami A A, Bonnet S, Khelidj A, Sail L. Novel anticorrosive zinc phosphate coating for corrosion prevention of reinforced concrete. European Journal of Environmental and Civil Engineering. 2017. Vol. 21(5). P. 572.
5. Juch Kuang. Phosphatization Coating-forming Mechanism Based on Green Phosphating Accelerator Rare Earth Nitrate // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 838-841. P. 2806-2810.
6. R.Thomas, M.J. Umapathy. Environment Friendly Nano Silicon Dioxide Accelerated Zinc Phosphate Coating on Mild Steel Using a Series of Surfactants as Additives // Silicon. Vol. 9. 2017. P. 675-688.
7. Rong-chang Zeng, Yan HU, Fen Zhang. Corrosion resistance of cerium-doped zinc calcium phosphate chemical conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. Science Direct. 2016. Vol.26. P. 472–483/
8. Khalid Abdalla, Hussain Zuhailawati. Activation of zinc phosphate coating by silver nitrate pretreatment. Surface engineering. 2017. 0267-0844. P. 743-2944.
9. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2010. Vol. 18. № 3. P. 48-52.

УДК 620.197

Чугунов Д.О., Кузенков Ю.А., Олейник С.В.

БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГ6

Чугунов Дмитрий Олегович, младший научный сотрудник лаборатории Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах

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

Олейник Сергей Валентинович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах

Email: kuzenkovipc@rambler.ru

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

Хроматные конверсионные покрытия, которые эффективно защищают алюминиевые сплавы от коррозии, в настоящее время потеряли актуальность из-за своей высокой токсичности. Коррозионно-электрохимическими методами изучена кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМг6 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 с добавлением ингибиторов коррозии и защитные свойства таких покрытий в хлоридных растворах. Показано, что исследованные конверсионные покрытия могут эффективно защищать сплав АМг6.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, ингибиторы коррозии, бесхроматные конверсионные покрытия, питтинговая коррозия.

CHROMATE-FREE CONVERSION COATINGS ON AMG6 ALUMINUM ALLOY

Chugunov D.O., Kuzenkov Y.A., Oleynik S.V.

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences

Chromate conversion coatings, which effectively protect aluminum alloys from corrosion, have now lost their relevance due to their high toxicity. The kinetics of the formation of conversion coatings on the AMg6 aluminum alloy in a chromate-free converting composition IFHANAL-3 with the addition of corrosion inhibitors and the protective properties of such coatings in chloride solutions have been studied by corrosion-electrochemical methods. It is shown that the investigated conversion coatings can effectively protect the AMg6 alloy.

Key words: aluminum alloys, chromate-free conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов широко используют конверсионные покрытия. Ранее покрытия такого типа получали химическим оксидированием сплавов в растворах хроматов, но в настоящее время применение хроматных конвертирующих составов ограничено из-за их высокой токсичности. В качестве замены хроматных предложено использовать щелочные конвертирующие составы, содержащие различные модификаторы [1, 2]. Исследования бесхроматных конверсионных покрытий на алюмомагниевого сплавах [3], медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu [4] привели к разработке конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3. В настоящей работе исследована возможность получения защитных покрытий на алюминиевом сплаве АМг6 при его оксидировании в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3.

Ранее было показано, что предварительная обработка поверхности, в том числе термообработка, могут влиять на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий [4]. В случае алюминиевого сплава АМг6 было изучено два вида состояния образцов: отожжённые без плакировки и в состоянии после прокатки с плакировкой. От предварительной обработки образцов зависит размер зерна поверхностного слоя образцов. Для

протравленных шлифов в случае отожжённых образцов довольно чётко видны границы зёрен сплава, тогда как для образцов после прокатки зерно гораздо мельче и не всегда можно чётко определить его границы. Ещё одной особенностью сплава АМг6 является то, что на его поверхности после травления выделяются Si-содержащие частицы. Всё это приводит к тому, что защитные свойства конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3 отличаются для отожжённых образцов и для образцов после прокатки.

Наполнение покрытий, полученных на отожжённых образцах, в растворе ингибитора ИФХАН-25 не приводит к усилению защитного действия покрытий, сформированных в присутствии Трилона Б, также снижается эффективность покрытий полученных путем оксидирования в смеси ИФХАНАЛ-3+бензотриазол (БТА) как с добавлением NaF, так и без него. Однако наполнение покрытия полученного путём оксидирования в смеси ИФХАНАЛ-3 + 5-метил БТА приводит к значительному росту потенциала питтингообразования, переводя его в положительную область. Также высоким значением потенциала питтингообразования характеризуется покрытие, полученное при обработке в смеси ИФХАНАЛ-3, сульфосалициловой кислоты и NaF (рис. 1).

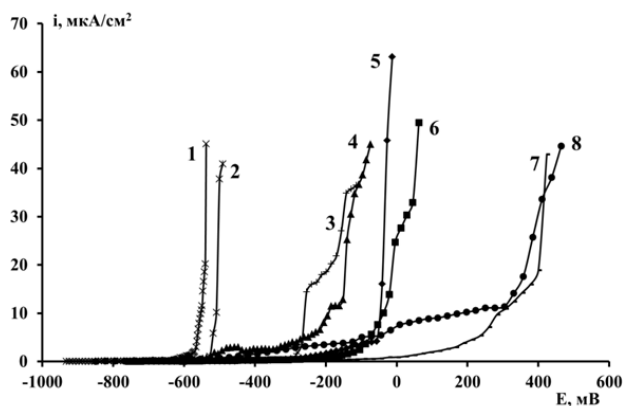


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава АМг6 в боратном буферном растворе, содержащем 0.01М NaCl (рН 7.4), с покрытиями, с последующим наполнением в растворе ингибитора ИФХАН-25, полученные в следующих растворах: 1 – ИФХАНАЛ-3 + NaF + Трилон Б; 2 – ИФХАНАЛ-3 + БТА; 3 – ИФХАНАЛ-3 + БТА + NaF; 4 – ИФХАНАЛ-3 + Трилон Б; 5 – ИФХАНАЛ-3; 6 – ИФХАНАЛ-3 + NaF; 7 – ИФХАНАЛ-3 + сульфосалициловая кислота + NaF; 8 – ИФХАНАЛ-3 + 5-метил БТА.

В случае образцов сплава после прокатки наблюдается другая картина. На рис. 2 даны результаты поляризационных измерений покрытий, сформированных в различных растворах и наполненных ингибитором ИФХАН-25.

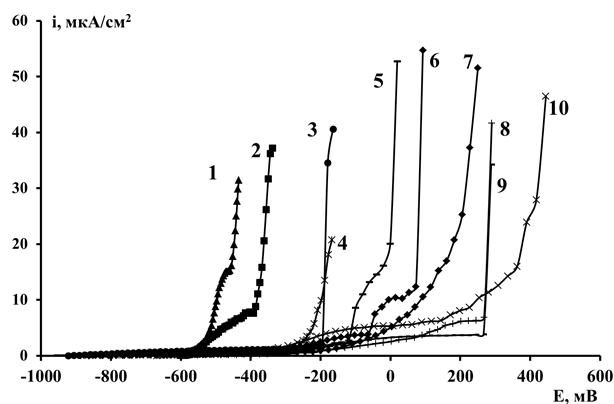


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава АМг6 в боратном буферном растворе, содержащем 0.01М NaCl (рН 7.4), с покрытиями, с последующим наполнением в растворе ингибитора ИФХАН-25, полученные в следующих растворах: 1 - ИФХАНАЛ-3 + NaF + Трилон Б; 2 - ИФХАНАЛ-3 + Трилон Б; 3 - ИФХАНАЛ-3 + сульфосалициловая к-та; 4 - ИФХАНАЛ-3 + БТА + NaF; 5 - ИФХАНАЛ-3 + 3 г/л БТА; 6 - ИФХАНАЛ-3 + 3 г/л 5-мБТА; 7 - ИФХАНАЛ-3 + NaF; 8 - ИФХАНАЛ-3 + сульфосалициловая кислота + NaF; 9 - ИФХАНАЛ-3 + 5-метил БТА; 10 - ИФХАНАЛ-3 + БТА.

Использование Трилона Б при оксидировании приводит к формированию покрытий, характеризующихся низкой защитной способностью после наполнения. Также немного уступают в эффективности растворы ИФХАНАЛ-3+сульфосалициловая кислотата и ИФХАНАЛ-3+БТА+NaF. Наилучшей эффективностью среди представленных композиций обладают ИФХАНАЛ-3+сульфосалициловая кислота+NaF, ИФХАНАЛ-3+БТА и ИФХАНАЛ-3+5-метил БТА. Они способствуют смещению потенциала питтингообразования в положительную область, что может говорить о хороших защитных свойствах таких покрытий.

Коррозионные испытания полученных покрытий проводили по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 при следующих условиях - 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t = 400\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной t в условиях конденсации влаги. Коррозионные данные, в целом, подтверждают данные поляризационных исследований. Наилучшие защитные свойства показывают покрытия, полученные в конвертирующих составах с добавлением БТА и 5-метил БТА. Первые коррозионные поражения на таких покрытиях появились спустя 25 суток с начала испытаний.

Список литературы

1. Олейник С.В., Малыгина Е.М., Зими́на Ю.М. Влияние температуры на химическое оксидирование сплава АМг-3 в молибдатсодержащих растворах. // Коррозия: материалы, защита, 2007, №2, с. 29-33.
2. Олейник С. В., Зими́на Ю.М. Защитные бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АД-31. // Коррозия: материалы и защита. 2008. №10, с. 38-42.
3. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В. Химическое оксидирование сплава АМг3 в щелочных молибдатных растворах. // Защита металлов, 2003. Т. 39. № 4. С. 311-315
4. Кузенков Ю.А., Олейник С.В., Трубецкая Л.Ф. Бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве В95. // Коррозия: материалы, защита. 2009, №4, с. 36-39.

УДК 621.793

ББК 24.57+24.58

Малий И.В., Поляков Н.А.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-АЛМАЗ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)

E-mail: grottopna@mail.ru

Оптимизирован процесс осаждения композиционного электрохимического покрытия никель-алмаз для алмазного режущего инструмента с гальванической никелевой связкой. Для зарацивания алмазных частиц предложено использовать аминоксусный электролит никелирования, который сокращает время нанесения покрытия.

Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия

ELECTRODEPOSITION OF NICKEL-DIAMOND COATING FOR CUTTING TOOLS

Maliy I.V., Polyakov N.A.

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)

An optimal process has been developed for the plating of a composite nickel-diamond electrochemical coating for a diamond cutting tool with an electrodeposited nickel matrix. It is suggested to use an aminoacetic nickel plating electrolyte for incorporation of diamond particles, as it reduces the coating time.

Key words: electrodeposition, composition coatings

Характеристики композиционного покрытия с алмазами для режущего инструмента сильно зависят от материала матрицы и способа её нанесения. Наиболее часто применяемой матрицей для получения таких покрытий является никель. Это обусловлено сравнительной простотой нанесения никелевых покрытий и высокой стабильностью электролитов никелирования. Зачастую для этих целей применяют электролит Уоттса – раствор 1 из таблицы составов электролитов. Однако он даёт недостаточно хорошие результаты и скорость образования покрытия [1]. Применение электролита никелирования с аминоксусной и пиколиновой кислотами - раствор 2 из таблицы, позволило значительно ускорить процесс получения покрытия и снизить внутреннее напряжение в никелевой матрице [2].

Однако присутствующие в небольшом количестве трещины в никелевой матрице, повышают вероятность скорого ее разрушения во время работы. Данную проблему решили наращиванием более толстого слоя никелевого покрытия и использованием двухслойного покрытия никель/хром. Хром осаждали из сульфатно-оксалатного электролита трёхвалентного хромирования [3]. Данный электролит не агрессивен по отношению к алмазам, имеет высокий выход по току хрома и скорость осаждения покрытия. Также хром из данного электролита обладает большей износостойкостью. Применение многослойного покрытия обусловлено тем, что повышенное газовыделение хромировании не позволяет алмазам надежно закрепиться в гальваническом покрытии.

Таблица – Составы электролитов

Компоненты/концентрация (г/л)	Квалификация	ГОСТ	1 раствор	2 раствор
NiSO ₄ ·7H ₂ O	Ч	4465-74	355	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	ЧДА	4038-74	55	30
H ₃ BO ₃	ЧДА	9656-75	37.5	-
HCl	ХЧ	3118-77	-	-
α-аминоксусная кислота	ЧДА	5860-75	-	20
2-пиридинкарбоновая кислота	ЧДА	-	-	5

Трубчатые сверла с алмазным композиционным покрытием, полученным таким способом, пригодны для сверления стекол. Сверло с финишным слоем 20 мкм хромового покрытия показало в 2-3 раза большую износостойкость в сравнении с чисто никелевым покрытием. Процесс производства композиционного алмазного покрытия с гальванической связкой может быть значительно ускорен при использовании электролитов типа аминоксусного, а износостойкость металлической

матрицы может быть повышена путем применения двухслойного покрытия никель/хром

Литература

1. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. – Киев: Техника, 1976. – 254 с.
2. Авторское свидетельство SU 1357463.
3. Поляков Н. А. Формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов на основе Cr(III) // *Электрохимия*. — 2016. — Т. 52, № 9. — С. 963–979.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Поляков Н.А.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
E-mail: mnemozina86@list.ru

Работа посвящена исследованию влияния параметров электроосаждения и состава электролита на супергидрофобные свойства цинковых покрытий. Как известно, супергидрофобные (СГФ) свойства материалу придаёт микро и наношероховатость поверхности в сочетании с обработкой веществами, понижающими поверхностное натяжение. Поэтому особое внимание было уделено изучению морфологии поверхностей, полученных из разного типа электролитов цинкования - кислых и щелочных, в том числе для композиционных цинковых покрытий. Был сделан вывод, что супергидрофобные цинковые покрытия получаются в случае кислого pH только при добавлении нитрат-ионов к раствору. В щелочных растворах не удавалось получить СГФ цинковые покрытия без дополнительных добавок. В случае композитных цинковых покрытий наиболее оптимальными по качеству и свойствам СГФ получают покрытия из кислых электролитов.

Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, супергидрофобные покрытия

INFLUENCE OF ELECTRODEPOSITION PARAMETERS AND ELECTROLYTE COMPOSITION ON THE SUPERHYDROPHOBIC PROPERTIES OF ZINC COATINGS

I.G. Botryakova, V.G. Glukhov, N.A. Polyakov

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)

The work is devoted to the study of the influence of the parameters of electrodeposition and the composition of the electrolyte on the superhydrophobic properties of zinc coatings. As is known, the superhydrophobic (SHP) properties of the material are given by micro and nano roughness of the surface in combination with treatment with substances that reduce surface tension. Therefore, special attention was paid to the study of the morphology of surfaces obtained from different types of galvanizing electrolytes - acid and alkaline, including for composite zinc coatings. It was concluded that superhydrophobic zinc coatings are obtained in the case of an acidic pH only when adding nitrate ions to the solution. In alkaline solutions, it was not possible to obtain SHP zinc coatings without additional additives. In the case of composite zinc coatings, coatings made of acidic electrolytes are the most optimal in terms of the quality and properties of SHP.

Key words: electrodeposition, composition coatings, superhydrophobic coatings

Как известно, супергидрофобные (СГФ) свойства материалу придаёт микро и наношероховатость поверхности в сочетании с обработкой веществами, понижающими поверхностное натяжение. Шероховатость, достигнутая методом электроосаждения, должна удовлетворять требованиям полимодальности поверхности (для обеспечения режима смачивания Касси-Бакстера) при этом морфология осадков, в целом, зависит от структуры металла и условий электроосаждения: состава и pH электролита, плотности тока и времени электролиза. В данной работе исследовали возможность получения СГФ цинковых покрытий из кислых и щелочных электролитов, а также из электролитов-суспензий на их основе.

В большинстве работ, в которых СГФ поверхности формируют с применением электрохимических методов, используют режимы электролиза, при которых в условиях диффузионных ограничений осаждаются дендритные структуры. Такие покрытия позволяют получать высокие

краевые углы смачивания и обладают хорошими коррозионными характеристиками, см. например [1], но не стойки к минимальному абразивному воздействию. В этой связи поиск путей получения механически прочных СГФ покрытий электрохимическими методами является актуальной задачей.

Электроосаждение вели из кислых электролитов цинкования следующего состава (г/л) и условиях: 1) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 250, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 80, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - 40, pH 3,5...4,5, при 25°C, 8-10 А/дм²; 2) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 22, HNO_3 - 68мМ, pH 2, при 25°C, 5 А/дм²; щелочные (г/л): ZnO - 10, $NaOH$ - 80, $SnCl_4$ - 1 г/л, при 50°C, 1,5 А/дм². В данные электролиты (кроме кислого второго типа), вводили добавки дисперсных частиц: смесь нано- и микродисперсных частиц Al_2O_3 (40 нм и 10 мкм соответственно) в количестве до 20 г/л в соотношении 1:2 и фторопласт-4Д в виде водной суспензии в количестве 100 мл/л. Полученные покрытия, кроме Zn-фторопласт, обрабатывали гидрофобизатором - 10

mM раствором стеариновой кислоты в этиловом спирте.

Кислый раствор цинкования позволяет получать компактные матовые цинковые покрытия. Морфология осадков довольно развитая, представлена характерными для таких электролитов слоистыми структурами [1, 2], которые, однако, при обработке раствором стеариновой кислоты не позволяют получать СГФ краевые углы смачивания.

Как показали в [3] A.J. Gay и F. Bergsma добавление нитрат-ионов к кислым электролитам цинкования оказывает заметное влияние на морфологию электроосажденного цинка. Введение нитрат-ионов приводит к образованию «губчатых», но сравнительно плотных осадков с развитой структурой поверхности. Авторы объяснили это включением оксида в осадок в результате окислительной способности нитрат-иона и изменением кинетики катодного процесса. Это несколько ухудшает внешний вид покрытия, с точки зрения декоративных свойств, однако после обработки стеариновой кислотой позволяет получить СГФ покрытие, относительно устойчивое к механическим воздействиям.

В целях получения полимодальной поверхности больше подходят щелочные электролиты. По данным сканирующей электронной микроскопии морфология покрытий из цинкатного электролита без добавок имеет развитую поверхность и после обработки стеариновой кислотой приобретает угол смачивания близкий к СГФ.

Перспективными, с точки зрения СГФ покрытий, устойчивых к абразивным воздействиям, видятся композиционные электрохимические покрытия. Однако попытки осадить композиционное покрытие, обладающее СГФ свойствами, из щелочного электролита с добавлением смеси оксидов алюминия не увенчались успехом. Напротив, из кислого электролита удастся получить композиционные покрытия, приобретающие после обработки гидрофобизатором СГФ свойства с углом смачивания более 155°. Оценка химического состава таких композиционных цинковых покрытий с помощью

локального энергодисперсионного анализа показывает наличие в составе осадков сравнительно высокого содержания реперных элементов Al и O, количество включений оксида алюминия достигает 5...7 масс.% [2].

Композиционные покрытия Zn-фторопласт также осаждались из цинкатного электролита с большими трудностями, чем из кислого. Частицы довольно быстро коагулировали и выпадали в осадок, требовалось постоянное (перед каждым осаждением) применение ультразвукового перемешивания. Морфология цинкового покрытия с фторопластом, полученного из щелочного электролита, значительно отличается от покрытия из кислого раствора. Поверхность последних представлена глобулами, представляющими собой переплетение нитевидных образований, а общее содержание политетрафторэтилена в полученных композитах достигает 30 масс.% [2]. Покрытия, полученные как из кислого, так и из щелочного электролита, не требовали обработки гидрофобизатором и были СГФ либо после длительной выдержки на воздухе, либо после часовой выдержки при 200 °С. Средний угол смачивания покрытий Zn-фторопласт из щелочного электролита составляет 155°, из кислого –150°.

Литература

1. Polyakov N.A., Botryakova I.G., Glukhov V.G., Red'kina G.V., Kuznetsov Yu.I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // Chemical Engineering Journal 2021. V.421. 127775.
2. Ботрякова И.Г., Алиев А.Д., Поляков Н.А. Морфология и химический состав композиционных электрохимических покрытий Zn-Al₂O₃ и Zn-политетрафторэтилен // Практика противокоррозионной защиты. — 2020. — Т. 25, № 1. — С. 59–63
3. Gay A.J., Bergsma, F. The Influence of Nitrate Ion on the Morphology of Zinc Electrodeposits // Electrochim. Acta. 1978. V. 23 – P. 1067–1072.

УДК 544.6.018.4

Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А., Французова Т.П.

ЩЕЛОЧНЫЕ БЕСЦИАНИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ БРОНЗИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Махина Вера Сергеевна, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: frau.mahina@yandex.ru

Серов Александр Николаевич, кандидат химических наук, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Французова Тамара Павловна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

Получены гальванические покрытия желтой бронзой из щелочного бесцианидного электролита на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты. Исследовано влияние плотности тока на процентный состав осаждаемого сплава медь-олово.

Ключевые слова: электроосаждение сплава медь-олово, желтая бронза, НТФ, полиэтиленгликоли, ПЭГ

ALKALINE CYANIDE-FREE BRONZING ELECTROLYTES BASED ON PHOSPHONIC ACIDS

Makhina V.S., Serov A.N., Vagramyan T.A., Frantsuzova T.P.

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

Galvanic bronze coatings were deposited from an alkaline cyanide-free electrolyte based on aminotris (methylenephosphonic acid). The influence of the current density on the percentage composition of the deposited copper-tin alloy is investigated.

Key words: copper-tin alloy electrodeposition, yellow bronze, ATMP, PEG

Введение

Применение сплавов в промышленности всегда было более привлекательным по отношению к индивидуальным металлам, так как сплавы сочетают в себе свойства чистых металлов, и в то же время превосходят их по механическим свойствам. Не являются исключением и электрохимически осажденные сплавы.

Одним из наиболее распространенных в гальванотехнике сплавом меди являются оловянные бронзы. Широкое практическое применение нашли сплавы, содержащие 6-12% олова (желтая бронза). Электрохимические покрытия желтой бронзой применяются в качестве декоративных, а также используются как подслои для различных покрытий [1].

Первые электрохимические бронзовые покрытия были получены из цианидсодержащих электролитов, среди которых за счет высокого качества осаждаемых покрытий наибольшее распространение в промышленности получили цианидно-станнатные электролиты [2]. Однако их эксплуатация связана с рядом организационных трудностей, поскольку данные электролиты содержат в своем составе сильнодействующие ядовитые вещества. Это послужило причиной для проведения многочисленных исследований, направленных на создание электролитов, не содержащих цианид-ионы. Таким образом, электролиты бронзирования было принято разделять на цианидсодержащие и бесцианидные.

Среди бесцианидных электролитов бронзирования наибольшее внимание получили

сернокислые, сульфонатные, оксалатные, пирофосфатные и некоторые другие. Тем не менее, такие электролиты имеют ряд технологических недостатков, к которым относят низкую стабильность электролита, необходимость частой корректировки состава, узкие диапазоны рабочих параметров.

В последние десятилетия появился ряд работ, предлагающих для электроосаждения сплавов электролиты, которые содержат одно или несколько производных фосфоновых кислот [3]. Это связано с тем, что фосфоновые кислоты являются эффективными хелатирующими агентами [4].

Таким образом, вопрос разработки альтернативы цианидным электролитам бронзирования сохраняет свою актуальность и фосфоновые кислоты могут служить весьма перспективным лигандом в качестве замены цианидов.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовались щелочные электролиты, содержащие 0,5 М нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ), 0,11 М двухвалентной меди в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,015 М четырехвалентного олова в виде $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Значения pH растворов находились в диапазоне от 10 до 12.

Осаждение покрытия проводили на подложку из стали марки 08пс, в качестве анода использовали никелевую пластину. Перед нанесением покрытия стальную поверхность обезжировали, травили и активировали. Осаждение проводилось в условиях механического перемешивания при температуре 55°C в диапазоне плотностей тока от 0,25 А/дм² до 5 А/дм².

Состав полученных бронзовых покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония).

Было установлено, что из указанных электролитов удается осаждать желтые бронзовые покрытия, содержащие от 5 до 15% олова (Рис.1). Из представленных данных видно, что с увеличением pH с 10 до 11 наблюдается рост процентного содержания олова в составе покрытия (Рис.1 кр.1-2), в то же время для электролита с pH 12 наблюдается снижение содержания олова в покрытии (Рис.1 кр.3). Наблюдаемый эффект может быть связан с изменением структуры комплекса при pH 12, так как изучаемая область pH является переходной для комплексов Sn^{4+} . По видимому, с ростом pH четырехвалентное олово переходит из фосфонатных комплексов в станнатные, что в свою очередь приводит к изменению кинетики его разряда.

Кроме того рост pH оказывает влияние также и на структуру медных комплексов. Согласно полученным ранее данным по константам устойчивости комплексов меди с НТФ [5] при pH12 наблюдаются структурные изменения комплексов меди, обуславливающие увеличение значений

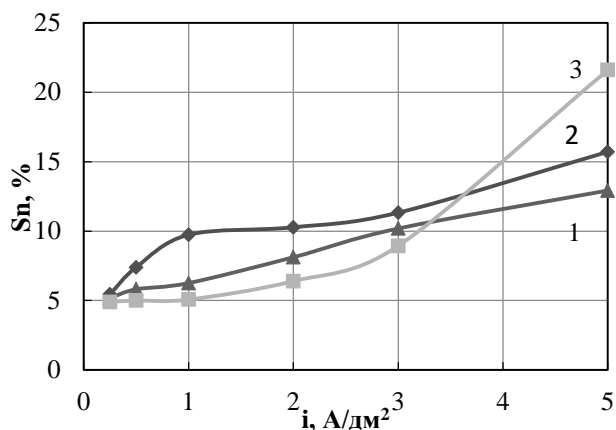


Рис.1. Зависимость содержания олова в покрытиях от катодной плотности тока. 1 – pH-10; 2 – pH-11; 3 – pH-12

констант устойчивости комплексных ионов, вследствие чего, при более высоких плотностях тока наблюдается затруднения разряда меди и резкий рост содержания олова в покрытии (рис.1, кр.3).

Следует отметить, что покрытия, осажденные из электролита с pH 12 при плотностях тока выше 3 А/дм² были темными, мажущимися, плохо сцепленными со стальной основой. В то же время, для электролитов с pH 10 и pH 11 верхняя граница диапазона плотностей тока достигала 4 А/дм².

Для исследования влияния на процесс электроосаждения добавки полиэтиленгликоля (ПЭГ-400 и ПЭГ-4000) был выбран электролит при pH 11, т.к. при этих условиях наблюдалась наименьшая зависимость состава сплава от катодной плотности тока (рис.1, кр.2). Концентрация ПЭГ в электролите во всех экспериментах составляла 1 мл/л. Полученные результаты представлены на рис.2.

В первую очередь введение ПЭГ в электролит способствует расширению диапазона плотностей тока, при которых осаждаются качественные покрытия, до 5 А/дм². Из представленных зависимостей видно, что ПЭГ также способствует стабилизации состава сплава в рабочем диапазоне плотностей тока (рис. 2, кр. 2,3).

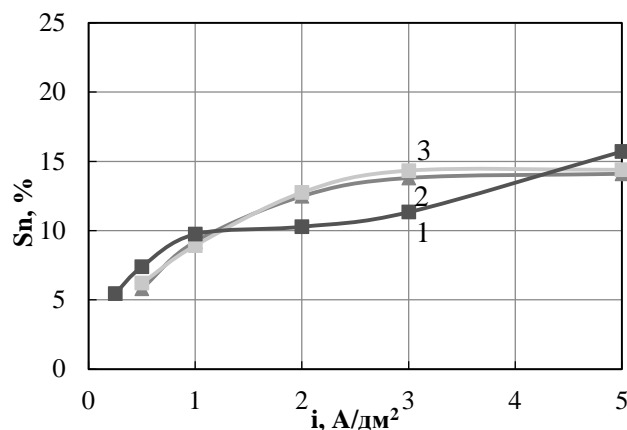


Рис.2. Зависимость содержания олова в покрытиях, осажденного из электролита при pH-11 от катодной плотности тока. 1 – без добавок; 2 – ПЭГ400 1г/л; 3 – ПЭГ4000 1 г/л

Выводы

1. Разработан щелочной бесцианидный электролит бронзирования, позволяющий получать покрытия желтой бронзой, содержащие 5 – 15% олова, в диапазоне плотностей тока 1– 4 А/дм².
2. Показано, что введение в электролит полиэтиленгликоля способствует стабилизации зависимости состава формирующихся бронзовых покрытий от катодной плотности тока и расширению диапазона рабочих плотностей тока до 5 А/дм².

Список литературы

1. L.N. Bengoa, W.R. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto, and W.A. Egli, Bronze Electrodeposition from an Acidic Non-cyanide High Efficiency Electrolyte: Tribological Behavior, Surf. Coat. Technol., 2014, 253, p 241–248.
2. Brenner A. Electrodeposition of copper – tin alloys, Academic pressing. – New York, V.1, 1963.
3. K. Bronder, S. Berger, B. Weyhmueller, U. Manz Deposition of copper-tin and copper-tin-zinc alloys from an electrolyte, 20160348259A1, Jun 6, 2016.
4. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов/ М.:Химия, 1988, 544с.
5. В.С. Махина, А.Н. Серов, Т.А. Ваграмян Электроосаждение сплава медь-олово из электролитов на основе фосфоновых кислот// материалы Международной науч.-техн. конф. молодых ученых: Инновационные материалы и технологии, 19–21 янв. 2021 г.[г. Минск]: тезисы докладов – Минск, БГТУ, 2021. – с. 482-485.

УДК 621.793
ББК 24.57+24.58

Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА И КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва)
E-mail: glukhov.vyacheslav.1995@gmail.com*

В работе сравниваются три электрохимических способа достижения шероховатости, необходимой для супергидрофобности: реверсивная обработка током, осаждение дендритов и получение композитов Cu-SiC. Ключевые слова: электроосаждение, композиционные покрытия, супергидрофобные покрытия

INFLUENCE OF ELECTROLYSIS CONDITIONS AND ELECTROLYTE COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF SUPERHYDROPHOBIC COPPER-BASED COATINGS

V.G. Glukhov, I.G. Botryakova, N.A. Polyakov

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (Russia, Moscow)

The work compares three electrochemical methods for achieving the roughness necessary for superhydrophobicity: reversible current treatment, dendrite deposition, and obtaining a Cu / SiC composite.

Key words: electrodeposition, composition coatings, superhydrophobic coatings

Супергидрофобные покрытия обладают рядом позитивных качеств: они защищают металл от коррозии, от обледенения, способны к самоочищению, снижают трение жидкости и др. Вместе с тем, есть ряд факторов ограничивающих их применение. В первую очередь, при попытке перейти от лабораторных образцов к их прикладному использованию встаёт вопрос о механической прочности и износостойкости поверхности, так как для достижения супергидрофобности покрытие должно не только иметь неполярные соединения на своей поверхности, но и обладать определенной шероховатостью. Достижение последней зачастую требует создания на поверхности весьма хрупких разветвлённых микроструктур, которые разрушаются даже при самом слабом механическом воздействии. Вторым, не всегда, но часто встречающимся ограничением, становится стоимость и масштабируемость способа получения покрытия.

Гальванический подход к созданию шероховатости сравнительно дешевле и масштабируем, а потому перспективен. Несмотря на то, что осаждаемые металлы, в частности медь, часто изначально имеют сравнительно гидрофильную поверхность, это легко изменить нанесением тонкого слоя гидрофобизатора, например, стеариновой кислоты или 1-додекантиола.

Первые опыты были посвящены получению необходимых микроструктур путём реверсивной обработки меди в одномолярном растворе серной кислоты. Пластика металла попеременно поляризовалась при $E_{ан.} = 373$ мВ (х.с.э.) и $E_{кат.} = -1008$ мВ (х.с.э.), продолжительность импульсов варьировалась. При анодной поляризации медь растворялась, при катодной – осаждались дендритные структуры, которые также позже частично

растворялись. Лучших результатов получилось достичь при асимметричной обработке: продолжительность анодной поляризации 0,05 секунд, катодной – 0,1 секунда. После выдержки в спиртовом растворе стеариновой кислоты (10 ммоль) покрытие, полученное в течение 40 секунд реверсивной обработки имело угол смачивания 154 градуса, а в течение 120 секунд – 158 градусов.

К сожалению, эти, как и другие подобные, поверхности с дендритной структурой обладали крайне низкой механической устойчивостью и смывались даже направленной струёй воды.

При осаждении на токе выше предельного из разбавленного электролита меднения (0,25M CuSO₄, 0,5M H₂SO₄) получают более прочные структуры. Наибольшими углами смачивания обладают покрытия, осажденные в течение 50 секунд при плотностях тока 0,25 А/см² (163 градуса) и 0,5 А/см² (160 градусов).

При данных режимах на поверхности образуются кораллоподобные микроструктуры – Рис. 1. Для придания им большей прочности, было принято решение осадить на малой плотности тока (0,01 А/см²) из того же электролита небольшой слой меди (продолжительность обработки 20 секунд). Он позволил покрытию выдерживать направленную струю воды, но при этом угол смачивания не изменился.

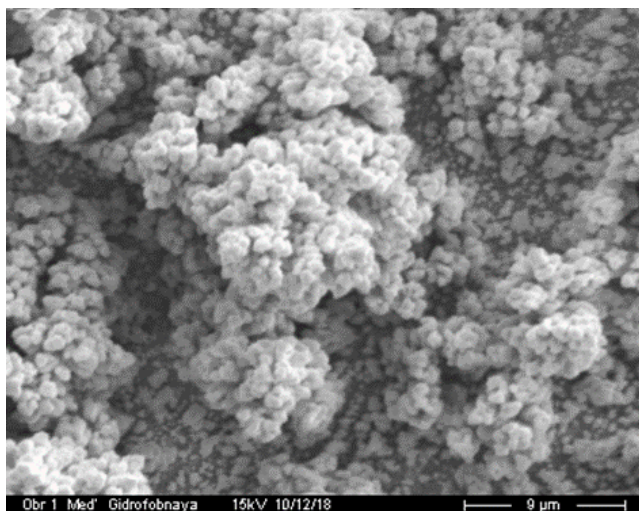


Рис. 1 СЭМ-изображение покрытия полученного, при плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$ из разбавленного электролита меднения

Была изучена коррозионная устойчивость таких покрытий. Будучи погружённым в дистиллированную воду покрытие остается супергидрофобным на протяжении уже более двух лет. В камере соляного тумана оно выдержало более суток. То же покрытие в качестве замены стеариновой кислоты было обработано в парах 1-додекантиола, что увеличило его коррозионную стойкость и позволило выдержать в камере соляного тумана более 105 часов.

К сожалению, несмотря на устойчивость таких покрытий по отношению к потоку воды, они не выдерживают тампонирующее фильтровальной бумагой, пусть и за счёт большой высоты дендритов не разрушаются сразу целиком.

Принципиально другой подход к получению супергидрофобных покрытий – использование осаждённых электрохимическим способом композитов. В этом случае необходимая шероховатость достигается за счёт соосаждения твёрдых частиц с металлов. В отличие от случая с кораллоподобными дендритами, когда разветвлённая структура покоится на относительно тонком основании, микроструктуры на поверхности композитов более напоминают полусферы.

Иллюстрацией этих слов может служить покрытие, полученное из электролита состава 1 M CuSO_4 , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $30 \text{ ммоль/л ЦТАБ (ПАВ)}$ и 40 г/л SiC (размером $40\text{-}60 \text{ нм}$) — см. Рис. 2, осаждение вели при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течении 2,5 минут. Такое покрытие, после обработки стеариновой кислотой имеет угол смачивания 162 градуса и выдерживает как направленный поток воды, так и тампонирующее фильтровальной бумагой.

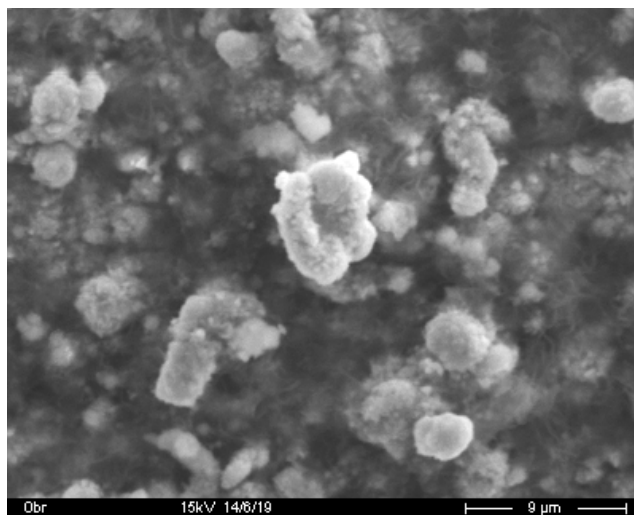


Рис. 2 СЭМ-изображение медного композиционного супергидрофобного покрытия с частицами SiC

К сожалению, обработкой 1-додекантиолом не удаётся создать на поверхности композита устойчивую гидрофобную плёнку, но даже со стеариновой кислотой данное покрытие выдерживает в камере соляного тумана без следов коррозионного поражения более трех суток. Спустя 84 часа наблюдаются следы точечной коррозии, но в целом покрытие сохраняет свои супергидрофобные свойства.

В заключение стоит отметить, что с точки зрения механической устойчивости супергидрофобные композиционные покрытия являются перспективными. Однако задачей для будущих исследований остаётся подбор гидрофобизатора, который бы хорошо адсорбировался как на меди, так и на частицах дисперсной фазы.

Ингибиторы коррозии

УДК 620.197.3

Авдеев Я.Г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ, УСТОЙЧИВЫХ К НАКОПЛЕНИЮ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)

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

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

Отмечены причины низкого защитного действия ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III). Показано, что создание кислотных ингибированных растворов, устойчивых к накоплению солей Fe(III), возможно только путем сочетания способности растворов кислот, включающих в состав H₃PO₄, связывать катионы Fe(III) в комплексные соединения, обладающие меньшей агрессивностью в отношении сталей, и уникальных свойств композиции 3-замещенный 1,2,4-триазол (ингибитор ИФХАН-92) + KNCS + уротропин. Эта композиция не только формирует на поверхности металла из молекул 3-замещенного 1,2,4-триазола и роданид анионов полимолекулярный защитный слой ингибитора коррозии, эффективно тормозящий восстановление Fe(III), но и, за счет присутствующего в нем уротропина, дополнительно снижает окислительную способность катионов Fe(III), присутствующих в агрессивной среде.

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, соли железа (III), фосфорная кислота, триазолы

PHYSICOCHEMICAL PRINCIPLES OF THE CREATION OF INHIBITED ACID SOLUTIONS RESISTANT TO THE ACCUMULATION OF IRON (III) SALTS

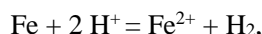
Avdeev Ya.G.

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

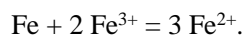
The reasons for the low protective effect of low-carbon steel corrosion inhibitors in mineral acid solutions containing Fe (III) salts are noted. The development of inhibited acid solutions that are resistant to the accumulation of Fe(III) salts is possible only by combining the ability of H₃PO₄-containing acid solutions to bind Fe(III) cations into complex compounds with lower corrosivity towards steels and the unique properties of the 3-substituted 1,2,4-triazole (IFKhAN-92 inhibitor) + KNCS + urotropine formulation. This formulation not only forms a polymolecular protective corrosion inhibitor layer of 3-substituted 1,2,4-triazole molecules and rhodanide anions on a metal surface that efficiently suppresses Fe(III) reduction, but also, owing to the presence of urotropine, additionally decreases the oxidative ability of Fe(III) present in the corrosive medium.

Keywords: acid corrosion, corrosion inhibitors, low carbon steel, iron (III) salts, phosphoric acid, triazoles

При травлении сталей в растворах минеральных кислот в них происходит накопление солей Fe(III) вследствие растворения окалина и окисление кислородом воздуха солей Fe(II), образующихся в результате реакции окалина и металла с кислотой [1]. Накопление солей Fe(III) приводит к появлению в растворах дополнительного деполяризатора с высоким окислительным потенциалом ($E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,771 \text{ В}$), что существенно усиливает агрессивность системы по отношению стали. В растворах кислот, содержащих Fe(III), растворение сталей происходит не только вследствие реакции железа с кислотой:



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



Катионы Fe(III) существенно снижают защитное действие ингибиторов коррозии (ИК), вводимых в травильный раствор [2]. Среди причин снижения эффективности ИК катионами Fe(III) отметим выведение его из коррозионной среды в результате коагуляции и слабое торможение ими восстановления

Fe(III), протекающего в диффузионном режиме. В литературе практически не описано эффективного способа снижения негативного действия Fe(III) на коррозию сталей в кислотах.

Повысить защитное действие ИК в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), можно снизив общую агрессивность такой среды. Этого можно добиться, используя растворы кислот, генерирующие при диссоциации анионы, способные связывать катионы Fe(III) в прочные комплексные ионы, обладающие меньшей окислительной способностью в сравнении с аквакомплексами Fe(III). Анализ литературных данных по устойчивости комплексов Fe(III) с анионами минеральных кислот показывает, что наиболее перспективны в плане снижения окислительной способности солей Fe(III) растворы H₃PO₄ [3]. Действительно, потенциометрическое исследование $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ в различных кислотах подтвердило это. Для минеральных кислот, содержащих Fe(III), окислительная способность снижается в ряду HClO₄ > HBr > H₂SO₄ > HCl > H₃PO₄. В растворе H₃PO₄ (20-95°C) значения $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ на 0,33-0,40 В ниже стандартного значения. Такого

снижения окислительной способности системы оказывается достаточным, чтобы некоторые ИК могли эффективно защищать стали в этой среде.

Важно, что введение H_3PO_4 в растворы кислот (HCl и H_2SO_4), существенно не снижающих окислительные свойства катионов Fe(III) , сильно уменьшает окислительную способность этих систем. В растворах смесей кислот ($\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ или $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$), содержащих соли Fe(III) , окислительная способность снижается по мере увеличения в системе относительного содержания H_3PO_4 [3]. Кроме того, изучение систем $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-Fe(III)}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-Fe(III)}$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало, что связывание Fe(III) в фосфатные комплексы снижает скорость их диффузии в коррозионной среде [4, 5]. Это играет важную роль в замедлении восстановления Fe(III) на поверхности корродирующей стали, поскольку этот процесс происходит с диффузионным контролем.

Изменений свойств растворов HCl и H_2SO_4 , содержащих Fe(III) , при введении в них H_3PO_4 оказывается достаточным для того, чтобы применяя ИК, обладающие высоким защитным действием, эффективно замедлять коррозию стали в таких средах. Так в 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,05$ М Fe(III) композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS эффективно тормозит коррозию низкоуглеродистой стали в растворах, содержащих до 50% H_2SO_4 . В этой же среде трехкомпонентная композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 0,2 М уротропина лучше защищает низкоуглеродистую сталь. Удовлетворительное защитное действие трехкомпонентной композиции ИК при коррозии стали наблюдается в смесях кислот с более высоким содержанием H_2SO_4 (до 60%) [6]. В 2 М $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,05$ М Fe(III) композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS не столь эффективна в замедлении коррозии стали, как в 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,05$ М Fe(III) . Однако введение в эту коррозионную среду 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 0,2 М уротропина позволяет обеспечить удовлетворительное замедление коррозии стали в растворах смеси кислот, содержащих до 60% HCl [7]. При практическом использовании ингибированные растворы смесей кислот, устойчивые к накоплению Fe(III) , более практичны, чем аналогичные растворы индивидуальной H_3PO_4 , благодаря снижению стоимости раствора.

Применение методов потенциометрии и ЦВА для исследования систем $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, содержащих Fe(III) , позволило установить причины сохранения защитного действия смеси ИК на основе ИФХАН-92 при коррозии сталей в таких средах. Фосфат ионы связывают присутствующий в растворе сильный окислитель – катионы Fe(III) в прочные комплексы. Эти комплексы обладают меньшей окислительной способностью и менее подвижны по сравнению с комплексами Fe(III) , существующими в кислых хлоридных или сульфатных растворах. Добавка H_3PO_4 воздействует на термодинамику системы, снижая ее

окислительную способность. Также эта добавка меняет кинетические параметры восстановления катионов Fe(III) на стали, которое протекает в диффузионном режиме. Снижение скорости диффузии катионов Fe(III) должно замедлить их восстановление. Видимо, такого комплексного воздействия должно быть достаточно, чтобы смеси ИК на основе ИФХАН-92 мог, наряду с замедлением восстановления протонов, подавлять восстановление катионов Fe(III) . При этом важную роль в наблюдаемом эффекте играет и сам ИФХАН-92. Он обладает способностью формировать на металлах в растворах кислот моно- и полимолекулярные защитные слои [1]. Эти слои прочно связаны с поверхностью металла химическими связями, что позволяет обеспечить максимальный защитный эффект в таких сильно агрессивных средах как кислоты, содержащие катионы Fe(III) . Введение в такие среды уротропина дополнительно связывает Fe(III) в комплексы, снижая содержание его остаточных незакомплексованных ионов, наиболее агрессивных в отношении металла [8].

Таким образом, при травлении сталей или кислотной промывке стального оборудования, в случае потенциальной возможности накопления в таких средах солей Fe(III) , ускоряющих коррозию металла, следует применять не растворы индивидуальных минеральных кислот (HCl или H_2SO_4), а смеси на их основе, содержащие не менее 40% H_3PO_4 и композицию ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (мольное отношение компонентов 9 : 1 : 400), поскольку в таких растворах минимизируется коррозия стали за счет ее взаимодействия с соединениями Fe(III) .

Заключение

Создание кислотных ингибированных растворов, устойчивых к накоплению солей Fe(III) , возможно только путем сочетания способности растворов кислот, включающих в состав H_3PO_4 , связывать катионы Fe(III) в комплексные соединения, обладающие меньшей агрессивностью в отношении сталей, и уникальных свойств композиции ИФХАН-92 + KNCS + уротропин. Такая композиция не только формирует на поверхности металла из молекул ИФХАН-92 и роданид анионов полимолекулярный защитный слой ИК, эффективно тормозящий восстановление солей Fe(III) , но и, за счет присутствующего в нем уротропина, дополнительно снижает окислительную способность катионов Fe(III) , присутствующих в агрессивной среде.

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, наноконструктах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список литературы

1. Avdeev Ya.G. Protection of metals in phosphoric acid solutions by corrosion inhibitors. A review. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2019. — Vol. 8. — Issue 4. — P. 760-798. — doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-4-1.
2. Авдеев Я.Г., Панова А.В., Андреева Т.Э., Кузнецов Ю.И. Влияние солей Fe(III) на защиту сталей в растворах минеральных кислот ингибиторами коррозии. // Коррозия: материалы, защита. — 2019. — № 11. — С. 32-40. — doi: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-32-40.
3. Avdeev Ya.G. , Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. Effect of anionic composition of solutions of mineral acids containing Fe(III) on their oxidizing properties. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2019. — V. 8. — Issue 1. — P. 139-149. — doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-1-12.
4. Avdeev Ya.G. , Andreeva T.E., Panova A.V., Yurasova E.N. A study of the H₂SO₄-H₃PO₄-H₂O-Fe(III) system by cyclic voltammetry. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2019. — V. 8. — Issue 2. — P. 411-421. — doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-2-18.
5. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. Cyclic voltammetric study of the HCl-H₃PO₄-H₂O-Fe(III) system. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2020. — V. 9. — Issue 2. — P. 538-549. — doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-9.
6. 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.
7. Авдеев Я.Г., Киреева О.А., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. Усиление уротропином ингибирования коррозии стали 08ПС композицией ИФХАН-92 с KNCS в смесях HCl и H₃PO₄, содержащих Fe(III). // Коррозия: материалы, защита. — 2018. — №7. — С. 22-28. — doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28.
8. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V. Effect of urotropine on the potential of the Fe(III)/Fe(II) redox couple in mineral acid solutions. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2020. — V. 9. — Issue 2. — P. 571-583. — doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-12.

УДК 544.654.076.324.2

Гайдукова С.К., Решетников С.М.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И АДСОРБЦИИ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

Гайдукова Софья Константиновна, студент-бакалавр 4 курса факультета химия, физика и механика материалов, gaidukova.sonya@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Решетников Сергей Максимович, профессор, доктор наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», Удмуртия, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

В настоящее время при длительном хранении устройств, в которых имеются релейные соединения на основе меди наблюдаются отказы в связи с повышением омического сопротивления вследствие коррозионного разрушения поверхности. Предлагается технология, которая позволяет понизить риск отказов релейных соединений.

Ключевые слова: медь, латунь, бронза, ингибиторы, коррозионная стойкость, лазерная обработка, анодное растворение.

INFLUENCE OF LASER TREATMENT AND ADSORPTION OF INHIBITORS ON CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COPPER AND ITS ALLOYS

Gaidukova S.K., Reshetnikov S.M.,

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

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Udmurt State University"

At present, during long-term storage of devices in which there are copper-based relay connections, failures are observed due to an increase in ohmic resistance due to corrosion destruction of the surface. A technology is proposed that allows you to reduce the risk of failure of relay connections.

Key words: copper, brass, bronze, inhibitors, corrosion resistance, laser treatment, anodic dissolution.

В настоящее время одним из ведущих требований, предъявляемых к материалам, применяемым для изготовления деталей и элементов оборудования, является долговечность и высокая надежность эксплуатации. Для обеспечения этого металлы и сплавы должны характеризоваться высокими функциональными свойствами, в том числе, коррозионная стойкость. Антикоррозионные свойства определяются, в частности, наличием на поверхности защитных покрытий, которые сокращают воздействие на металл агрессивной среды [1].

В связи с этим целесообразна такая обработка поверхности металла, которая приводила бы к созданию новых или модификации имеющихся естественных защитных слоев [2].

Требуется технология, которая позволяет понизить риск отказов релейных соединений. В качестве технологического решения для повышения коррозионной стойкости меди и ее сплавов (релейных контактов) предлагается технология, сочетающая в себе поверхностную обработку металла лазерным излучением и обработку с помощью раствора ингибитора – вещества, которое хорошо адсорбируется на поверхности металла и не повышает контактное сопротивление – бензотриазол.

В качестве методов воздействия на поверхность металлов используется лазерное излучение в 4-х

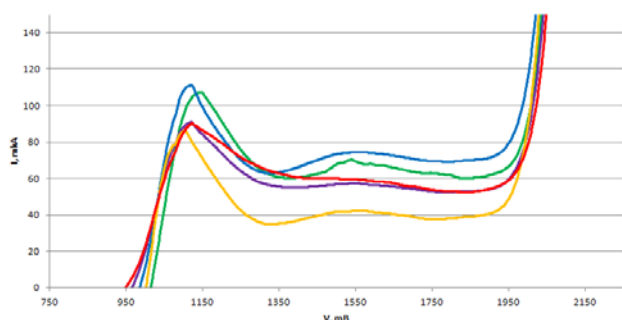
режимах импульсной обработки. Ожидалось, что при определенных режимах высокоэнергетического воздействия на поверхности меди и ее сплавов будут синтезироваться хорошо проводящие фазы, обладающие омическим сопротивлением на уровне чистого металла. Коррозионная стойкость материалов изучалась с помощью получения вольтамперных характеристик в потенциодинамическом режиме. В качестве модельного электролита – боратный буферный раствор (рН=7,4) [3].

Влияние лазерной обработки

Для меди наблюдается снижение скорости анодного растворения в 2 раза. При лазерной обработке на воздухе образуются защитные оксидные слои. При лазерной обработке в среде аргона образуются оксиды и происходит выравнивание поверхности и понижение общего энергетического запаса (рис. 1). При обработке латуни большая часть режимов лазерной обработки сокращает скорость анодного растворения. Наилучший результат при режиме лазерной обработки №1, возможно, связано с тем, что латунь содержит более электроотрицательный элемент – цинк, который легко окисляется. Часто окисленные формы цинка мигрируют внутрь решетки, оставляя на поверхности неокисленные участки меди. Латунь при режиме лазерной обработки №3: если отбросить наличие осадка кислорода, то получается, что при

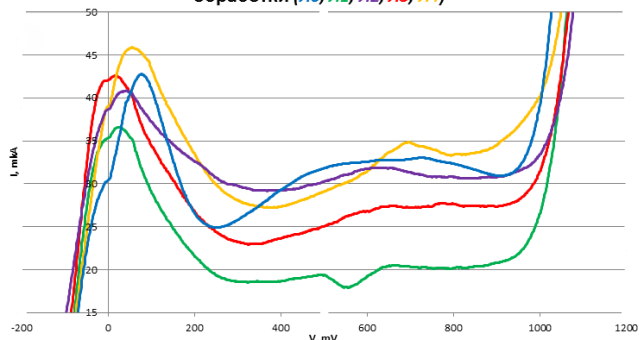
энергетическом воздействии цинк (более легкоплавкий) мигрирует вовнутрь образца (рис.2). Бериллиевые бронзы по определению обладают наибольшей коррозионной стойкостью из всех сплавов меди, идущих на изготовление релейных соединений. Все режимы лазерной обработки понижают токи анодного растворения, следовательно, повышают коррозионную стойкость. На данный момент ведется исследование причин повышения коррозионной стойкости бериллиевой бронзы после лазерной обработки в атмосфере воздуха.

Потенциодинамические кривые МЕДИ после лазерной обработки
(M0, M1, M2, M3, M4)



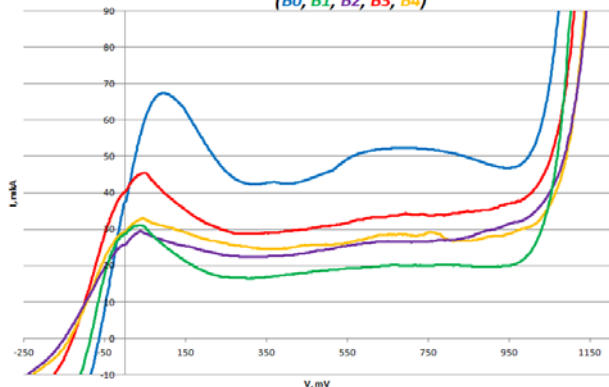
(рис. 1)

Потенциодинамические кривые ЛАТУНИ после лазерной обработки (L0, L1, L2, L3, L4)



(рис. 2)

Потенциодинамические кривые БРОНЗЫ после лазерной обработки
(B0, B1, B2, B3, B4)



(рис. 3).

Воздействие ингибитором БТА (концентрация 1%)

Один из способов повышения коррозионной стойкости – воздействие ингибиторами коррозии. При этом в качестве ингибиторов должны

использоваться вещества, которые не понижают проводимость, созданных ими, адсорбционных слоев. В качестве такого вещества используется бензотриазол. Молекула БТА имеет одинарные и двойные связи, которые сопряжены между собой, и, по которым без большого сопротивления перемещаются электроны, обеспечивающие проводимость слоя. В известной мере молекулы БТА являются аналогами ароматических соединений в лабильности пи-связей. Для бронзы показано улучшение коррозионной стойкости для всех образцов. При исследовании меди и латуни эксперимент пошел против ожиданий. Данная обработка медных и латунных электродов не привела к положительным результатам. Посадка ингибитора на поверхность металлов произвела повышение анодного растворения, причины этого явления исследуются на данный момент.

Воздействие ингибитором БТА (концентрация 5%)

Получено снижение коррозионной стойкости из-за возможного образования комплексных соединений между ионами меди и частиц БТА при повышении концентрации.

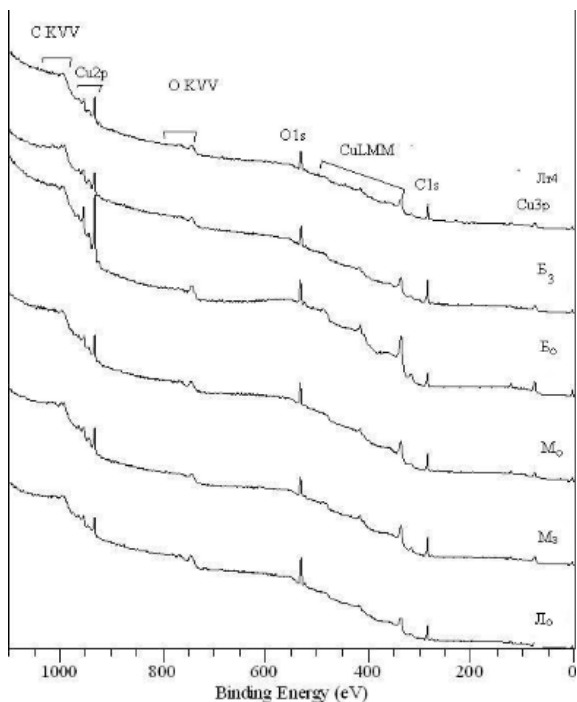
Воздействие ингибитором БТА (концентрация 5%) с выдержкой 24 часа

Одной из технологий формирования поверхностного слоя в присутствии поверхностно-активных веществ, в том числе ингибиторов, является предварительная выдержка экспонирующей поверхности в растворах данных веществ. Такая технология была использована для длительной обработки меди и ее сплавов в БТА. В планах исследовать пленку на поверхностях образцов на электропроводность. Экспериментально показано, образование макрослоев, которые приводят к снижению скорости анодного растворения.

Выводы

Потенциометрическими методами показано повышение коррозионной стойкости меди и ее сплавов, подвергнутых лазерному воздействию с целью создания поверхностных оксидных слоев, как в среде воздуха, так и в инертной среде. Уменьшение анодных токов в области условно активного растворения достигает двукратного значения, а в области пассивного состояния – токи анодного растворения примерно в 2 раза меньше по сравнению с образцом меди в исходном состоянии. Так же сформированы данные о влиянии ингибиторов (БТА и МБТА) на коррозионно-электрохимическое поведение меди и ее сплавов. Оба ингибитора повышают антикоррозионные свойства меди и ее сплавов. При малых концентрациях лучшее воздействие оказывается на образцы без обработки, а при повышении концентрации в разы увеличивается коррозионная стойкость образцов, обработанных лазерным излучением.

Независимым методом – РФЭС – обнаружено образование оксидов и дофазных адсорбционных соединений кислорода на поверхности всех исследуемых материалов (рис. 4).



(рис. 4)

Формирование под влиянием импульсного лазерного облучения в оптимальных режимах поверхностных слоев приводит к понижению скорости анодного растворения, следовательно, к повышению надежности релейных соединений. Полученные результаты вызывают определенный оптимизм в части обработки поверхности релейных соединений ингибиторами коррозии класса азолов.

Список литературы

1. **Томашов Н.Д., Чернова Г.П.** Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
2. **Арзамасова Б.Н.** Материаловедение – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 646 с.

Диссертации:

3. **Решетников С.М., Ф.З. Гильмутдинов, Е.М. Борисова, О.Р. Бакиева** Влияние имплантации кислорода на коррозионно-электрохимические свойства железа // Коррозия: материалы, защита. – 2015. – №10. – С. 1 –.

УДК 620.197.7

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ CORTEC VPCL-369

Князева Лариса Геннадьевна, д.х.н., доцент, главный научный сотрудник, e-mail: Knyazeva27@mail

Цыганкова Людмила Евгеньевна, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник

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

Курьято Николай Алексеевич, младший научный сотрудник

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

392022, Россия, город Тамбов, переулок Ново-Рубежный 28

Исследованы защитные свойства композиций на основе нефтяных масел, ингибированных Cortec VpCI-369. Определена работа адгезии и смачивание их водой. Масляные композиции с Cortec VpCI-369 (3-10 мас. %) проявляют высокую защитную эффективность по отношению к углеродистой стали при испытаниях в термовлагокамере Г-4 в течение 960 часов (98-100%). В хлоридсодержащем растворе при экспозиции 456 ч эти составы эффективны по отношению к меди и латуни.

Ключевые слова: *масляные композиции, защитная эффективность, атмосферная коррозия, хлоридный раствор, термовлагокамера.*

RESEARCH OF PROTECTIVE PROPERTIES OF OIL COMPOSITIONS BASED ON CORTEC VpCI-369

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

All-Russian Research Institute of Machinery and Oil Product Use in Agriculture

The protective properties of compositions based on petroleum oils inhibited by Cortec VpCI-369 were investigated. The work of adhesion and wetting with water were determined. Oil compositions with Cortec VpCI-369 (5-10 wt.%) Show high protective efficiency in relation to carbon steel when tested in a thermal moisture chamber G-4 for 960 hours (98-100%). These compositions are effective against copper and brass in a chloride-containing solution at an exposure of 456 h.

Key words: *oil compositions, protective efficiency, atmospheric corrosion, chloride solution, thermal moisture chamber.*

Из-за термодинамической обусловленности процессов коррозии металлов, всегда будет актуальна их ингибиторная защита. Для защиты от атмосферной коррозии давно и широко используют маслорастворимые и летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) [1-9]. Из-за возможного синергизма интересны исследования материалов, содержащих одновременно летучие и масляные компоненты, как например, Cortec VpCI-369 с 5% ЛИК в масле, используемый в данной работе в сочетании с нефтяными маслами: трансформаторным (ТкП), индустриальным (И-20А), моторным товарным (М10Г2к) и отработанным (ММО).

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Исследования проводили на образцах из стали Ст3 с составом, масс. %: С – 0,20; Мп – 0,51; Si – 0,15; Р – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,32; Ni – 0,21; Cu – 0,23; Fe – 98,29; меди М2: Al ≤ 0,002; Zn ≤ 0,005; Mn ≤ 0,01; Cr ≤ 0,05; Si ≤ 0,01; Zr ≤ 0,05; Cu – 99,7; двухфазной (α + β) латуни Л62: Zn – 22,5; Мп – 2,9; Fe – 2,0; Al – 4,1; Cu – остальное. Ингибитор Cortec VpCI-369 использовали в концентрации 3 - 10 масс.%. Покрытия формировали, опуская образцы в ванну консервации на 10 сек., с последующим вертикальным подвешиванием на 1 сутки. Коррозионные испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ 9.042-75), термовлагокамере Г-4 (ГОСТ 9.054-75). Защитную эффективность определяли через скорости коррозии,

рассчитываемые по потерям массы образцов и путем экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии [10]. Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC-ProMF в потенциодинамическом режиме по методике [10]

Для определения краевых углов смачивания(θ) масляных композиций использовали прибор «EASYDROP» и расчетный метод [11]. Значения поверхностного натяжения (σ) получали по методу отрыва кольца на приборе Дю-Нуи, а величину работы адгезии (W_a), рассчитывали по формуле:

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

Результаты и их обсуждение

Из результатов экспериментальных исследований следует, что вода активно смачивает исследуемые покрытия, потому что краевых углы смачивания водой (θ₁) масляных композиций на основе Cortec VpCI-369, нанесенных на поверхность стали Ст3, не превышают 90° (таблица 1). Из-за быстрого растекания капель самих композиций по стали использование прибора «EASYDROP для определения их краевых углов смачивания (θ₂) оказалось невозможным, поэтому использовали расчетный метод [11]. Значения θ₁ и θ₂ для композиций на основе ММО незначительно превышают данные для композиций на основе других масел. Значения θ₂ масляных композиций намного ниже, чем соответствующие величины для

дистиллированной воды (77°), поэтому они должны эффективно вытеснять поверхностные фазовые водные слои. Анализ значений поверхностного натяжения (σ) и работы адгезии (W_a) композиций показывает (таблица 1), что они близки друг другу и имеют тенденцию незначительно снижаться с ростом концентрации CortecVpCl-369.

Не смотря на способность масляных составов вытеснять фазовые водные слои с поверхности

металлов смачивание покрытий способствует проникновению воды через имеющиеся в них поры к поверхности металла и возникновению там ионного двойного электрического слоя, благодаря которому появляется возможность проводить электрохимические измерения [2, 6]. Защитная эффективность масляных композиций обусловлена адсорбцией ингибиторов, в них содержащихся, на поверхности металла.

Таблица 1. Значения краевых углов смачивания (θ_1, θ_2), поверхностного натяжения (σ) и работы адгезии (W_a)

Композиция на основе масла	C_{Cortec} , масс. %	θ_1°	θ_2°	σ (ж/г), (мН/м)	W_a , (мН/м)
ТкП/ И-20А	3	53/45	1,73/1,71	20,42/20,55	40,82/41,10
	5	52/46	1,24/1,72	18,86/20,98	37,72/41,96
	7	48/48	1,10/1,56	17,05/19,83	34,08/39,66
	10	46/48	1,00/1,29	17,10/19,48	34,18/37,19
М10Г ₂ к/ММО	3	57/67	1,89/1,85	20,42/24,11	40,84/48,22
	5	74/70	1,90/1,88	17,86/21,55	35,72/43,90
	7	57/66	2,30/2,00	17,05/19,11	34,10/38,22
	10	55/65	1,45/1,30	17,61/19,73	35,22/39,46

Экспресс-оценку защитных свойств исследуемых масляных композиций можно получить на основе электрохимических исследований. Рассмотрим в качестве примера (рис. 1) поляризационные кривые в 0,5 М растворе NaCl, измеренные после 15-минутной экспозиции, для стального электрода с покрытием на основе масла И-20А. В отсутствие покрытия плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) составляет $5,01 \text{ A/m}^2$, а потенциал ($E_{\text{кор}}$) стального электрода близок к $-0,37 \text{ В}$. Наклон тафелевского участка анодной поляризационной кривой близок к 60 мВ (Таблица 2), что соответствует значению $2,3 \text{ RT/F}$, характерному для анодной ионизации железа в хлоридных средах в отсутствие пассивации. После нанесения пленки свежего масла И-20А значение $i_{\text{кор}}$ снижается до $2,10 \text{ A/m}^2$ при прежнем значении $E_{\text{кор}}$, анодные кривые практически совпадают, а катодный процесс затормаживается. Защитная эффективность такого покрытия (Z) составляет 57 %. Введение CortecVpCl-369 в И-20А существенно снижает токи коррозии и, соответственно, повышает защитную эффективность покрытия (Рис. 1, таблица 2). При этом наблюдается замедление анодного процесса, особенно существенное в присутствии 5 – 10 % добавки и быстрый переход к предельному току по кислороду на катодных кривых. Интересно отметить, что 100%-ный Cortec VpCl-369 обуславливает защитный эффект на стали в 90%. Защитная эффективность масляных композиций с 3 и 5% добавки CortecVpCl-

369 оказывается ниже, а при концентрации 7 и 10% - наоборот, выше (99%).

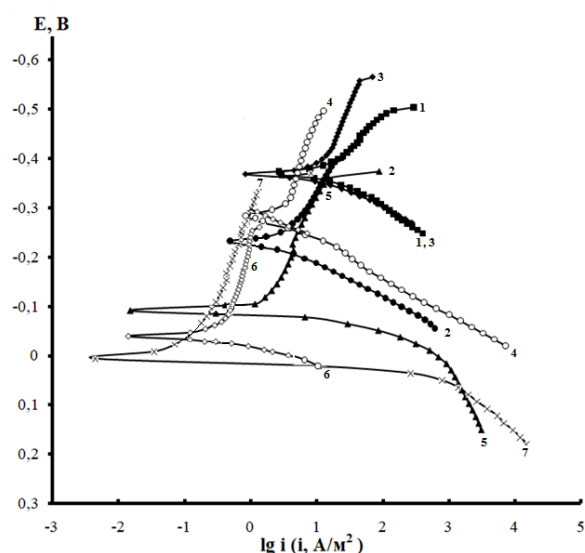


Рисунок 1 – Поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой защитными композициями в 0,5 М NaCl:

1 – покрытие отсутствует, 2 - VpCl-369; 3- И-20А; 4 - И-20А + 3% VpCl-369; 5 - И-20А + 5% VpCl-369; 6 - И-20А + 7% VpCl-369; 7 - И-20А + 10% VpCl-369.

Таблица 2. Защитные свойства масляных композиций на основе И-20 А и Cortec VpCl-369 на стали Ст3

Состав покрытия	$-E_{\text{кор}}$, В	$i_{\text{кор}}$, A/m^2	b_a , В	Z %
Без покрытия/И-20А	0,37	5,01	0,06	-
И-20А	0,37	2,15	0,06	57
VpCl-369	0,23	0,50	0,03	90
3% /5% VpCl-369 в И-20А	0,29/0,10	0,82/1,26	0,04/0,03	84/75
7% /10% VpCl-369 в И-20А	0,05/-0,01	0,05/0,01	0,02/0,01	99/99

Помимо электрохимических были проведены гравиметрические испытания. Согласно результатам, полученным в термовлагокамере Г-4, защитные композиции с 5 – 10 масс. % Cortec VpCI-369 во всех маслах практически полностью защищают стальную поверхность ($Z = 99-100\%$) в течение 960 часов. В 0,5 М растворе NaCl при продолжительности 456 часов результаты на стали существенно ниже (таблица 5). Причину следует искать в агрессивном действии Cl-

ионов, не проявивших себя в полной мере при кратковременном нахождении образцов в растворе при поляризационных испытаниях. На стали наиболее эффективны композиции на основе ММО при концентрации добавки 5-10 %, наименее – на основе ТкП. Эта тенденция сохраняется на латуни. На меди лучшие показатели при использовании композиций на основе масла И-20А

Таблица 3 – Результаты ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе NaCl (456 часов)

Масло	Сик. масс%	Сталь 0,8кп		Медь М1		Латунь Л62	
		$K \cdot 10^{-3}$, г/(м ² ч)	Z, %	$K \cdot 10^{-3}$, г/(м ² ч)	Z, %	$K \cdot 10^{-3}$, г/(м ² ч)	Z, %
	Контроль	122,9		30,0		30,0	
ТкП/И-20А	0	104,4/98,0	15/20	41/20,0	17/33	22,5/26,4	25/12
	5	88,5/40,6	28/67	23,7/18,1	21/39	20,0/9,0	33/58
	10	79,9/40,6	35/57	19,8/18,1	34/39	12,6/14,1	35/53
М10Г2к/ММО	0	73,0/59,0	40/52	21,0/19,8	30/34	13,5/12,6	55/58
	5	61,5/40,6	50/67	21,0/19,5	30/35	9,0/9,0	70/70
	10	59,0/38,1	52/69	20,7/18,9	31/37	10,5/7,5	65/75

Заключение.

Исследована защитная эффективность покрытий металлов композициями на основе нефтяных масел и состава Cortec VpCI-369, содержащего 5% летучего ингибитора в масле. Они проявляют высокий защитный эффект по отношению к углеродистой стали при испытаниях в термовлагокамере (98-100%) В хлоридсодержащем нейтральном растворе при экспозиции 456 ч составы на основе И-20А эффективны по отношению к стали, но в значительно большей степени по отношению к меди и латуни.

Список литературы

1. Козлова Л.С., Сибилова С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) //Авиационные материалы и технологии. -2015. № 2. - С. 67-75. DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75.
2. V.I. Vigdorovich, N.V. Shel, L.E. Tsygankova, P.N. Bernatsky, Oil-based preservative materials for protection of copper against corrosion in atmospheres containing SO₂//Int. J. Corros. Scale Inhib.- 2015, V. 4, № 3, -P. 210-220. DOI: 10.17675/2305-6894-2015-4-3-210-220
3. Vigdorovich, V.I., Knyazeva, L.G., Tsygankova, L.E., Ostrikov, V.V., Petrashev, A.I. Properties of Petroleum and Synthetic Oils as Bases for Anticorrosion Materials // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.- 2019, 55(4).-P.412–423
4. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, L.G. Knyazeva, N.V. Shel, Protective Effectiveness of Oil Compositions in the Presence of Sulfur-Containing Corrosion Stimulators// Chem.Tech. Fuels and Oils.- 2020, V. 56, № 4. - P. 570-579. DOI: 10.1007/s10553-020-01169-9.
5. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Агафонкин А.В. О защите металлов от коррозии при

конденсации на них влаги летучими ингибиторами. Коррозия: материалы, защита. // Коррозия: материалы, защита. - 2009. № 10. - С. 29-33.

6. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Vigdorowitsch M.V., Tsygankova L.E., Dorokhova A.N., Shel' N.V. Evaluation of the Protective Efficiency of IFKHAN-114 Volatile Inhibitor Against Atmospheric Corrosion of Copper by Polarization Measurements//Polymer Science. Series D. - 2019. Т. 12. № 2. -С. 162-166. DOI: 10.1134/S1995421219020254

7. Ebenso E.E., Ouraishi, M.A. Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2018. v.7, № 2. -P. 126 – 150.

8. Данякин Н.В., Суруга А.А. Современные летучие ингибиторы атмосферной коррозии (обзор)// Электронный научный журнал Курского государственного университета. -2017. Т.13. № 1. - С.1 – 7.

9. Вигдорovich В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Кузнецова Е.Г., Андреев Н.Н., Урядников А.А., Дорохов А.В. Использование летучего ингибитора ИФХАН-118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии//Российская сельскохозяйственная наука. - 2016. № 1. - С. 65-68.

10. Князева Л.Г. Научные основы создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработавших нефтяных масел и растительного сырья/дис.... докт. хим. наук / ГОУВПО "Тамбовский государственный технический университет". Тамбов, 2012

11. Петрашев А.И., Клепиков В.В., Князева Л.Г., Зарапина И.В. Экспресс-метод оценки смачивающих свойств консервационных составов//Наука в центральной России. -2018. № 4 (34).- С. 73-85

УДК 620.197.3

Ковалюк Е.Н.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПИРАЗОЛИНАМИ

Ковалюк Елена Николаевна, к.х.н., доцент, доцент кафедры «Технология электрохимических производств»;
e-mail: ken.agta@mail.ru;

Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Россия
665835 Иркутская область, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60

Применение ингибиторов – эффективный метод защиты от коррозии, не требующий высоких капитальных затрат. В настоящей работе изучен ряд пиразолинов в качестве ингибиторов коррозии. Установлено, что все представленные соединения защищают сталь от коррозии в соляной кислоте со степенью защиты 21-79%.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, пиразолины, гравиметрический метод.

INHIBITION OF STEEL CORROSION IN HYDROCHLORIC ACID PYRAZOLONES

Kovalyuk E.N.

Angara State Technical University, Angarsk, Russia

The use of inhibitors is an effective method of corrosion protection, which does not require high capital costs. In this paper, we studied a number of pyrazolines as corrosion inhibitors. It is established that all the presented compounds protect steel from corrosion in hydrochloric acid with a degree of protection of 21-79%.

Keywords: corrosion inhibitors, pyrazolines, gravimetric method.

Нелегированные стали являются самыми распространенными конструкционными материалами. В процессе изготовления и эксплуатации деталей они подвергаются действию солянокислых растворов: при травлении в гальванотехнике, кислотных обработках скважин при добыче нефти, в технологических процессах, где производится и используется соляная кислота. Применение ингибиторов – эффективный метод защиты от коррозии, не требующий высоких капитальных затрат.

В настоящее время выбор ингибиторов, в основном, ведется эмпирическим путем и сопровождается большими затратами на синтез и коррозионные исследования, в то время, как эффективность полученных соединений может быть не достаточно высокой для практического применения. Поиск взаимосвязи ингибирующих свойств с параметрами химического строения органических соединений даст возможность научно обоснованного подхода к получению новых эффективных ингибиторов коррозии.

Согласно представлениям, развиваемым в монографии [1] и более поздних работах В.П. Григорьева с соавторами [2,3], электронная плотность на реакционном центре является одним из факторов, определяющих донорную функцию молекулы органического соединения, а также ее поверхностную активность. Кроме того, в качестве влияющих на эффективность ингибиторов факторов, можно отметить особенности геометрического строения (длины связей, углы между атомами), потенциал ионизации. Опубликован ряд работ, в том числе [4,5], в которых авторы привлекают метод квантово-химических расчетов для поиска взаимосвязи между ингибирующим действием органических веществ и их химическим строением.

В настоящее время для расчета квантово-химических дескрипторов молекул часто используют пакеты программ GAMESS, Gaussian, MOPAC, HYPERCHEM. Каждый из этих пакетов включает набор различных полуэмпирических или неэмпирических

методов. Определенный метод в большей степени подходит для решения конкретных задач – требуемых расчетных параметров, типа изучаемых атомов или молекул. При выборе метода нужно учитывать требования к аппаратному обеспечению, скорость работы программы, а также возможность ее приобретения.

Известно, что гетероатомные соединения, имеющие в составе молекулы атомы азота, кислорода, серы, фосфора, являются основой многих ингибиторов [6].

Задачей нашего исследования было определение степени защиты стали при ингибировании коррозии отдельными представителями пиразолинов, отличающихся заместителем в положении 1. На следующем этапе с использованием программы квантово-химических расчетов Gaussian будут определены параметры, характеризующие химическое строение молекул ингибиторов.

Пиразолины были синтезированы в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

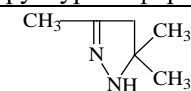
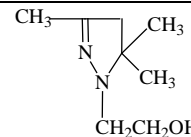
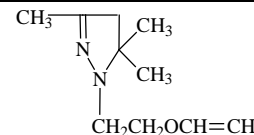
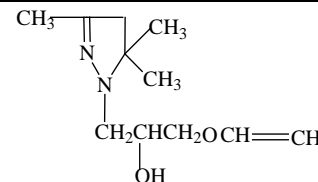
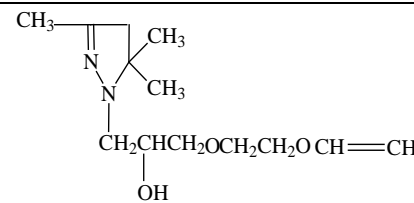
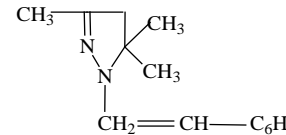
Пиразолины и их производные отличаются высокой реакционной способностью, находят применение в качестве лекарственных средств для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, препаратов болеутоляющего и анестезирующего действия, служат сырьем для получения многих полезных веществ и материалов [7].

Скорость коррозии стали Ст.3 определена гравиметрическим методом согласно ГОСТ 9.505-86 в 20%-ном растворе соляной кислоты при температуре раствора 25°C. Используя массовый показатель коррозии, ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) в среде без ингибитора K_m^- и с ингибитором $(K_m^-)'$, рассчитывали степень защиты Z

(%), по формуле:
$$Z = \frac{K_m^- - (K_m^-)'}{K_m^-} \cdot 100$$

Характеристика ингибиторной активности пиразолинов при концентрации 0,01 моль/л приведена в таблице 1.

Таблица 1. Степень защиты стали при ингибировании коррозии пиразолинами

Номер соединения	Структурная формула	Степень защиты, Z, %
П1		21,4
П2		58,2
П3		67,1
П4		77,1
П5		63,1
П6		79,8

Установлено, что все изученные соединения ингибируют коррозию стали в солянокислом растворе. При переходе от незамещенного пиразолина (П1) к замещенным при атоме азота соединениям (П2-П6), степень защиты возрастает. Ингибитор, имеющий в составе заместителя одновременно винилокси- и гидроксильную группы (П4), эффективнее ингибиторов П2 и П3.

Максимальный защитный эффект из приведенных в работе соединений имеет пиразолин П6, имеющий радикал фенил на конце углеводородной цепи заместителя при атоме азота.

Таким образом, замещенные пиразолины можно отнести к группе перспективных соединений при ингибировании кислотной коррозии стали, продолжить их изучение и оптимизацию строения молекул.

Список литературы

- Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии – Ростов: Издательство Ростовского университета, 1978. – 183 с.
- Григорьев В.П., Кравченко В.М., Богинская В.В. Связь механизма торможения кислотной коррозии железа с полярными свойствами заместителей в смеси соединений реакционного ряда // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 383–387.
- Шпанько С.П., Григорьев В.П., Плеханова Е.В., Анисимова В.А., Толпыгин И.Е., Москаева О.В. Влияние строения ацилметильных производных азотистых гетеросистем на показатели кислотной коррозии малоуглеродистой стали // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 8. – С. 28-34.
- Мельников В. Г. Факторы химического строения, определяющие ингибиторный эффект солей азотистых оснований производных перфторполиэфиров // Защита металлов. – 2000. – №1. – С. 35-43.
- Белоглазов Г.С. Квантово-химический расчет гербицидов и биоцидов, обладающих ингибирующим действием // Практика противокоррозионной защиты. – 2010. – №4 (58). – С. 5-14.
- Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов – Л.: Химия, 1986. – 142 с.
- Садьков Е.Х. Виниловые соединения и ацетали на основе ациклических и циклических производных гидразина. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. к.х.н. Иркутский институт химии им А.Е. Фаворского СО РАН. Иркутск. 2008.

УДК 620.197.3

Панова А.В., Авдеев Я.Г.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА КОРРОЗИЮ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СМЕСИ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИНГИБИТОР НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИАЗОЛА

Панова Анастасия Викторовна, аспирант лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; e-mail: panova.nastyuha44@yandex.ru;
 Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;
 Авдеев Ярослав Геннадиевич, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов; e-mail: avdeevavdeev@mail.ru;
 Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Коррозия низкоуглеродистой стали 08ПС изучена в широком диапазоне температур $t = 25-100^\circ\text{C}$ в $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ ингибированной трехкомпонентной смесью ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400), в присутствии высоких концентраций солей Fe(III) и Fe(II), а также при их совместном содержании. Показано, что в условиях эксперимента исследуемый ингибитор коррозии обеспечивает эффективную защиту стали в $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ даже в случае наличия в ней солей Fe(III), Fe(II) или их смесей. Полученный результат важен с практической точки зрения, поскольку на основе раствора смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 предложен ингибированный кислотный состав для травления и очистки низкоуглеродистых сталей, устойчивый к накоплению солей Fe(III) и Fe(II).

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, триазолы, низкоуглеродистая сталь

INFLUENCE OF IRON CATIONS ON CORROSION OF LOW CARBON STEEL IN A MIXTURE OF SULFURIC AND PHOSPHORIC ACIDS CONTAINING AN INHIBITOR BASED ON SUBSTITUTED TRIAZOLE

Panova A.V.*, Avdeev Ya.G.

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

Corrosion of low carbon steel 08PS has been studied in a wide temperature range $t \square 25-100^\circ\text{C}$ in $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ inhibited by three-component mixture IFKhAN-92 + KNCS + urotropin (molar ratio of components 9: 1: 400), in the presence of high concentrations of Fe(III) and Fe(II), as well as with their joint content. It is shown that, under experimental conditions, the corrosion inhibitor under study provides effective protection of steel in $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ even in the case of the presence of Fe(III), Fe(II) salts or their mixtures in it. The result obtained is important from a practical point of view. On the basis of a solution of a mixture of H_2SO_4 and H_3PO_4 , an inhibited acid composition for etching and cleaning low carbon steels, resistant to the accumulation of Fe(III) and Fe(II) salts, has been proposed

Keywords: acid corrosion, corrosion inhibitors, triazoles, low carbon steel

Важным технологическим требованием, предъявляемым к ингибиторам кислотной коррозии сталей, является способность сохранять эффективное защитное действие в случае накопления в коррозионной среде солей Fe(II) и, особенно, солей Fe(III). В противном случае, при длительной эксплуатации кислотных растворов, контактирующих со стальными конструкциями или продуктами, образующимися в результате их коррозии, в них будут накапливаться соли Fe(II) и Fe(III), что определит слабую ингибиторную защиту металла в таких условиях. Проведенное нами исследование [1] показало для ряда промышленно применяемых ингибиторов (10 наименований) низкую защиту сталей в растворах HCl и H₂SO₄ в случае присутствия в них солей Fe(III).

Решение этой проблемы видится нам в поиске альтернативных ингибированных кислотных сред, устойчивых к накоплению в них катионов Fe(III). Показано [2], что во многом уникальными в этом

отношении являются кислые среды, содержащие фосфат анионы. Применяя в этих средах композиционные ингибиторы, содержащие 3-замещенный 1,2,4-триазол – ИФХАН-92, возможно существенно подавлять коррозию сталей даже в случае существенного накопления в них солей Fe(III) [1]. При этом оставлен без внимания вопрос устойчивости таких композиционных ингибиторов к присутствию в растворе солей Fe(II), которые обязательно будут накапливаться в нем в ходе его производственной эксплуатации.

В связи с вышесказанным представляется важным выявить влияние катионов Fe(II) и совместного присутствия катионов Fe(II) и Fe(III) на коррозию низкоуглеродистой стали в смеси серной и фосфорной кислот, ингибированной смесью ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400), которая существенно замедляет коррозию сталей в этой среде даже в случае накопления в ней солей Fe(III).

Методика эксперимента

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали 08ПС (состав, в % по массе: С – 0,08; Мн – 0,5; Si – 0,11; Р – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08) в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ определяли по потере массы образцов ленты размером 50 мм × 20 мм (не менее 3 образцов на точку) из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжировали ацетоном.

Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» (H₂SO₄ и H₃PO₄) и дистиллированную воду. Растворы кислот, содержащие соли Fe(III), получали реакцией Fe(OH)₃, осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl₃, с избытком соответствующей кислоты. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали FeCl₃ · 6H₂O (ч.). Растворы H₂SO₄ и H₃PO₄, содержащие, соответственно, FeSO₄ и Fe₃(PO₄)₂, готовили растворением восстановленного железа (ч.) в избытке H₂SO₄ и H₃PO₄. Использовали свежеприготовленные растворы.

Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворы кислот его вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0,24 моль/л.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ скорость коррозии стали 08ПС (*k*) увеличивается с повышением температуры (*t*). Повышение *t* на 75°C ускоряет коррозию в 180 раз (таблица 1). Присутствие в этой коррозионной среде 0,05 М Fe(III) при *t* ≤ 40°C стимулирует коррозию стали, но при более высоких *t* – замедляет. Максимальное ускорение коррозии наблюдается при 25°C и достигает 30% величины, наблюдаемой в отсутствие Fe(III). Введение в такой раствор дополнительной добавки 0,05-0,25 М Fe(II) оказывает неоднозначное влияние на *k* стали, в зависимости от условий ускоряя или замедляя процесс. Наиболее сильно эффект от присутствия Fe(II) проявляется при *t* = 80°C и составляет 38% от величины *k*, наблюдаемой в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ + Fe(III). Столь же неоднозначно присутствие в коррозионной среде индивидуального Fe(II), но чаще оно ускоряет коррозию. Максимальное приращение коррозионных потерь, за счет присутствия индивидуального Fe(II), составляет 27%. В целом необходимо констатировать, что наличие в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ (25-100°C) солей Fe(III) и Fe(II), а также их совместное присутствие, не оказывают принципиального влияния на скорость коррозии стали 08ПС в этой среде.

Таблица 1. Скорости коррозии стали 08ПС в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ в присутствии солей Fe(II) и Fe(III).

C _{Fe(II)} , М	C _{Fe(III)} , М	Температура, °С				
		25	40	60	80	100
			Фон			
0	0	4,3	8,6	58	220	790
0	0,05	5,5	10	53	210	710
0,05	0,05	5,3	11	50	200	830
0,10	0,05	6,2	11	52	130	830
0,15	0,05	5,7	11	55	140	940
0,20	0,05	5,4	10	56	180	950
0,25	0,05	5,2	10	56	200	960
0,30	0	5,1	8,5	52	230	1000
0,50	0	5,3	9,1	52	230	1000
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина						
0	0	0,18	0,12	0,16	0,61	1,0
0	0,05	0,28	0,46	0,45	1,2	2,3
0,05	0,05	0,31	0,41	0,57	1,1	2,1
0,10	0,05	0,35	0,36	0,53	1,5	2,3
0,15	0,05	0,30	0,35	0,52	2,0	3,0
0,20	0,05	0,30	0,35	0,52	2,8	3,8
0,25	0,05	0,37	0,45	0,61	3,1	4,1
0,30	0	0,29	0,28	0,3	0,63	3,6
0,5	0	0,28	0,29	0,28	0,59	6,8

В 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина (таблица 1), снижающая величину k в 24-790 раз. Присутствию в этой среде 0,05 М Fe(III) или 0,05 М Fe(III) + 0,05-0,25 М Fe(II) несколько ухудшает защитное действие трехкомпонентного ингибитора, достигая при $t = 25-100^\circ\text{C}$ $k = 0,28-4,1$ г/(м²·ч). Во всех рассмотренных выше системах для трехкомпонентной композиции при $t = 25-100^\circ\text{C}$ максимум эффективности защитного действия не достигается, что позволяет характеризовать его как высокотемпературный ингибитор. В 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄, содержащей индивидуальные соли Fe(II), в диапазоне $t = 25-100^\circ\text{C}$ величины k стали несколько выше, чем в их отсутствии. В самых жестких условиях ($C_{\text{Fe(II)}} = 0,50$ М, $t = 100^\circ\text{C}$) $k = 6,8$ г/(м²·ч), а $\gamma = 150$.

Таким образом, разработанная нами смесь ИФХАН-92 + KNCS + уротропин эффективна в защите низкоуглеродистой стали 08ПС в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ в диапазоне $t = 25-100^\circ\text{C}$. Она достаточно устойчива к накоплению в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ высоких концентраций солей Fe(III), Fe(II) и их смеси. Несмотря на наблюдаемое в ее присутствии в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ некоторое ускорение коррозии, величины k остаются низкими, особенно в сравнении с фоновыми средами. Так, в присутствии 0,05 М Fe(III) значение $k \leq 2,3$ г/(м²·ч), 0,05 М Fe(III) + 0,05-0,25 М Fe(II) – $k \leq 4,1$ г/(м²·ч), 0,30-0,50 М Fe(II) – $k \leq 6,8$ г/(м²·ч). Полученный результат важен с практической точки зрения, поскольку разработан ингибированный кислотный состав для травления и очистки низкоуглеродистых сталей, устойчивые к накоплению солей Fe(III) и Fe(II).

Природа стимулирующего действия катионов Fe(III) на коррозию сталей в растворах кислот известна и связана с их участием в качестве дополнительного окислителя в коррозионном процессе, но причины влияния солей Fe(II) на коррозию стали в литературе не обсуждаются. С нашей точки зрения влияние солей Fe(II) на коррозионный процесс двоякое. Присутствие солей Fe(II) в растворах кислот может приводить к снижению их растворимости в приповерхностном слое вблизи металла, где они накапливаются в качестве продуктов коррозии. Все это должно замедлять анодную реакцию металла и общую коррозию стали. С другой стороны, присутствие солей Fe(II) в кислых средах может увеличивать их плотность. В такой среде пузырьки газообразного водорода будут легче удаляться с поверхности, что будет облегчать катодную реакцию, ускоряя суммарную коррозию. В кислотной среде в зависимости от ее анионного состава, концентрации в растворе солей Fe(II), и температуры может преобладать влияние одного из этих эффектов, что будет определять замедление или ускорение коррозии. В горячих растворах кислот, содержащих

соли Fe(III), наблюдается замедление коррозии, которое мы во многом связываем с восстановлением стальной солей Fe(III) до солей Fe(II), что, в конечном счете, и замедляет коррозию. Важно отметить, что присутствие в растворе совместно с солями Fe(III) добавок солей Fe(II) должно уменьшить окислительную способность катионов Fe(III), снижая их агрессивность в отношении стали.

В ингибированных растворах кислот стимулирующее действие солей Fe(III) на коррозию стали в первую очередь связано с сохранением ими в этих средах процесса восстановления катионов Fe(III). Влияние солей Fe(II) на ингибированные растворы кислот может быть двояким. С одной стороны, катионы Fe(II) в растворе могут связывать компоненты ингибиторной смеси, затрудняя их адсорбцию на стальной поверхности и снижая их эффективность. С другой стороны, включение катионов Fe(II) в состав полимолекулярного слоя, формируемого молекулами ингибитора ИФХАН-92 на стальной поверхности, будет улучшать защитные свойства.

Выводы

1. Композиционный ингибитор ИФХАН-92 + KNCS + уротропин (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400) обеспечивают эффективную защиту низкоуглеродистой стали в 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), а также при их совместном присутствии.

2. Полученный результат важен с практической точки зрения, поскольку на основе раствора смеси H₂SO₄ и H₃PO₄ предложен ингибированный кислотный состав для травления и очистки низкоуглеродистых сталей, устойчивый к накоплению солей Fe(III) и Fe(II).

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список литературы

1. Авдеев Я.Г., Панова А.В., Андреева Т.Э., Кузнецов Ю.И. Влияние солей Fe(III) на защиту сталей в растворах минеральных кислот ингибиторами коррозии. // Коррозия: материалы, защита. — 2019. — № 11. — С. 32-40. — doi: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-32-40.
2. Avdeev Ya.G. Protection of metals in phosphoric acid solutions by corrosion inhibitors. A review. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. — 2019. — Vol. 8. — Issue 4. — P. 760-798. — doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-4-1.

УДК 620.197.7

Полынский И.В., Князева Л.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Полынский Игорь Владимирович аспирант Иркутский национальный исследовательский технический университет г. Иркутск, Россия

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация, e-mail: polinigor@yandex.ru

Князева Лариса Геннадьевна, д.х.н., доцент, главный научный сотрудник, e-mail: Knyazeva27@mail.ru

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

392022, Россия, город Тамбов, переулоч Ново-Рубежный 28

Исследованы защитные свойства 7 изотиурониевых солей на углеродистых сталях Ст3 и Ст20 электрохимическим методом с помощью поляризационных кривых. На стали Ст20 защитная эффективность выше. Наличие двух изотиурониевых фрагментов в исследуемых соединениях не привело к увеличению защитной эффективности.

Ключевые слова: изотиурониевые соли, ингибиторы коррозии, поляризационные кривые

STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING ISOTHIURONIUM SALTS AS CORROSION INHIBITORS

Polynsky I. V.

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Knyazeva L.G.,

All-Russian Research Institute of Machinery and Oil Product Use in Agriculture

The protective properties of 7 isothiuronium salts on carbon steels St3 and St20 were investigated by electrochemical method using polarization curves. The protective efficiency is higher on St20 steel. The presence of two isothiuronium fragments in the studied compounds did not lead to an increase in their protective efficacy.

Key words: isothiuronium salts, corrosion inhibitors, polarization curves

Введение. В качестве ингибиторов коррозии широко используют азот- и серу-содержащие соединения. Одновременно оба активных центра содержат такие соединения, как тиомочевина (диамид тиоугольной кислоты) и ее производные. Эти соединения в ряде работ предлагают использовать в качестве ингибиторов кислотной и сероводородной коррозии стали [1]. Только действие их неоднозначно. В работе [2] показано, что мочевины и тиомочевина являются стимуляторами коррозии стали в кислых хлоридных средах. А в работе [3] отмечаются ингибирующие свойства производных тиомочевины. Предполагается, что они обязаны адсорбцииподобных соединений на металлической поверхности, благодаря координационным связям атомов N и S и поверхностных атомов металла, причем на силу таких связей оказывают влияние электронная плотность и поляризация функциональных групп [3]. Следует отметить, что адсорбция органических соединений происходит в большей степени на атоме серы из-за более легкого его протонирования в кислой среде, поэтому атом серы - лучший центр адсорбции, чем атом азота или атом кислорода [4]. Изотиурониевые соли, помимо двух активных центров (N и S) содержат еще фрагменты с двойной связью [5], поэтому ожидаема их большая ингибирующая активность. Шанс ее увеличения повышается, если в молекуле ингибитора будет не один изотиурониевый фрагмент. Изотиурониевые соли используют в качестве

блескообразующих добавок к электролитам меднения и никелирования [6].

Целью данной работы было исследование защитных свойств изотиурониевых солей в качестве ингибиторов коррозии и оценка их защитных свойств методом поляризационных кривых.

Методика эксперимента.

Коррозионные испытания проводили на углеродистой стали Ст3 /Ст20, составом, %: углерода - 0,14-0,22/0,17-0,24; кремния - 0,05-0,17/ 0,17-0,37; марганца - 0,4-0,65/0,35-0,65; никеля, меди, хрома - до 0,3/0,25; мышьяка до 0,08/0,08; серы и фосфора - до 0,05/0,4 и 0,04/0,035. Структура Ст3 - феррит, малопрочный и пластичный, Ст20 - смесь перлита и феррита.

Изучали изотиурониевые соли в концентрации 400 мг/л, показанные на рис. 1. Полные энергии структурных систем были определены с помощью программы для квантово-химических расчетов Nupreg Chem. Для электрохимических исследований и обработки результатов использовали прибор PGSTAT 302N (Metrohm Autolab). Измерение коррозии проводилось в подпрограмме измерения линейной поляризации в диапазоне потенциалов от -0,1 В до 0,1 В и токов от 100 нА до 1 мА, в 3-электродной электрохимической ячейке. Рабочий электрод представлял собой металлический стержень площадью 0,75 см² с отполированной поверхностью. Вспомогательным электродом служила платиновая

пластина, а в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Все измерения проводились при постоянном подержании температуры в ячейке 25⁰С. Для исследования ингибиторов коррозии приготавливали модельный раствор по ГОСТ 9.506-87, плотностью 1,12 г/см³ следующего состава: кальций хлористый 6-водный 34 г/л, магний хлористый 6-водный 17 г/л, натрий хлористый 163 г/л, кальций серноокислый-водный 0,14г/л.

Расчет электрохимических характеристик по поляризационным кривым проводили по методике [7].

Результаты и их обсуждение

Для исследуемых изотиурониевых солей (1-7) были получены поляризационные кривые на образцах стали Ст20 и Ст3 (Рис. 2). Экспериментальные

значения $i_{кор}$ и $E_{кор}$, рассчитанные по поляризационным кривым приведены в таблице 1.

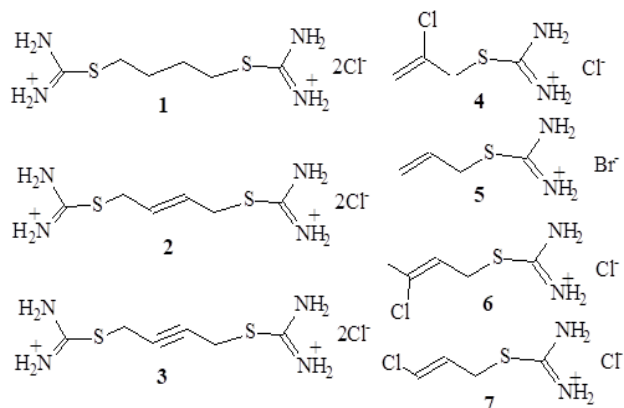


Рисунок 1- Структурные формулы исследуемых соединений

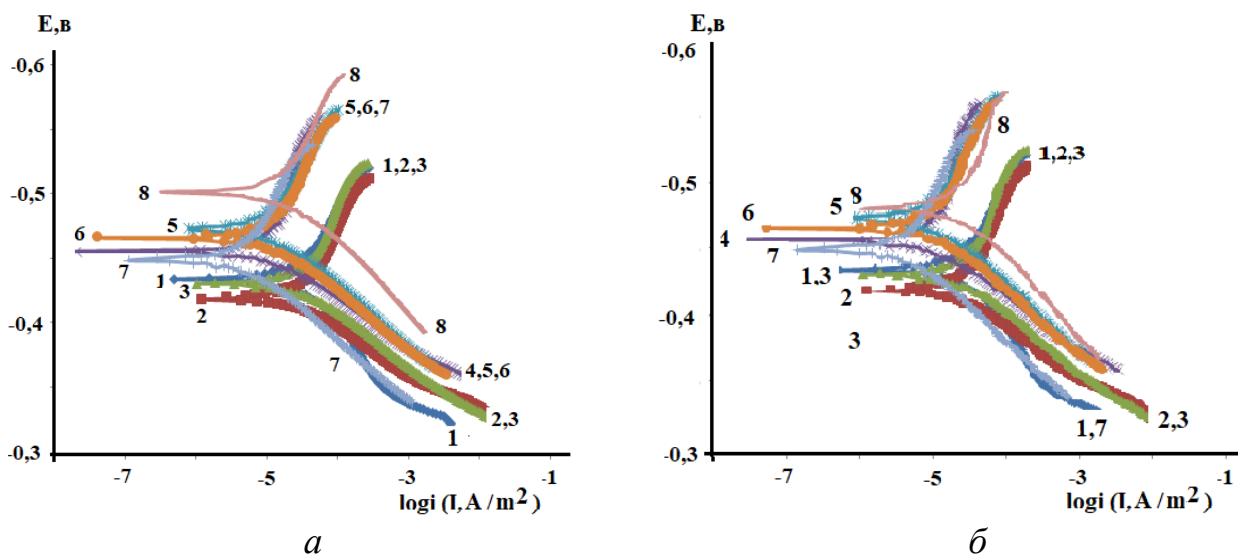


Рисунок 2 - Поляризационные кривые ингибиторов (1-7) и фон (8) на стали Ст3 (а) и Ст20 (б)

Таблица 1– Защитная эффективность исследуемых (Z). Время выдержки ингибиторов 1 час.

Состав	Сталь 3					Сталь 20				
	-E _{кор} , В	i _{кор} · 10 ⁶ , (А/М ²)	b _a	b _k	Z, %	-E _{кор} , В	i _{кор} · 10 ⁶ , (А/М ²)	b _a	b _k	Z, %
1	0,420	6,3	0,023	0,032	51	0,430	2,2	0,046	0,081	75
2	0,425	7,7	0,039	0,042	40	0,420	5,0	0,036	0,012	43
3	0,425	7,1	0,033	0,070	45	0,430	4,0	0,042	0,082	55
4	0,440	2,0	0,032	0,046	84	0,450	1,2	0,036	0,157	86
5	0,465	3,1	0,033	0,042	76	0,480	1,4	0,039	0,062	84
6	0,465	3,5	0,045	0,068	73	0,470	1,4	0,038	0,042	84
7	0,450	2,0	0,034	0,068	84	0,460	2,5	0,049	0,046	72
фон	0,484	12,8	0,075	0,078	-	0,490	8,9	0,038	0,063	-

Все исследуемые облагораживают электродный потенциал углеродистой стали, как Ст3, так и Ст20 в модельном растворе. На стали Ст3 и Ст20 наибольший сдвиг наблюдается для соединений 1,2,3. Эти соединения отличаются друг от друга следующим: в соединении 1 одинарные связи, в соединении 2 появляется двойная связь, в соединении 3 - тройная. Полные энергии связи этих соединений составляли (-E), ккал/моль: 2536, 2404, 2262. Защитная

эффективность изотиурониевых солей на разных сталях отличается друг от друга. В целом, на стали Ст20 исследуемые соединения обеспечивают большую защитную эффективность. На стали Ст3 и на Ст20 наибольшей эффективностью обладает соединение 4, в котором двойная связь заместителя имеет атом хлора в альфа-положении. Полная энергия связи этого соединения была намного меньше, чем для первых 3 соединений, E = - 1663 ккал/моль.

Определенные с помощью квантово-химических расчетов дробные заряды связей в исследуемых соединениях позволяют говорить о возможностях адсорбции частиц. Можно говорить о том, что все соединения относятся к классу ингибиторов поверхностно-активного типа, которые тормозят процесс за счет адсорбции и обладают блокировочным типом за счет блокирования наиболее активных центров корродирующего металла. Несмотря на наличие в соединениях (1-3) дополнительных реакционных центров, увеличение эффективности ингибирования коррозии при их использовании не наблюдается. Наклоны Тафеля на анодных кривых близки для разных ингибиторов коррозии на Ст3 и Ст20, следовательно ионизация железа протекает по одному механизму.

Заключение

Исследование изотиурониевых солей в качестве ингибиторов коррозии показало, что данный ряд соединений обладает защитными свойствами по отношению к углеродистым сталям и все они могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии. Определено, что все соединения относятся к классу ингибиторов поверхностно-активного типа, которые тормозят процесс за счет адсорбции и обладают блокировочным типом за счет блокирования наиболее активных центров корродирующего металла. По признакам смещения поляризационных кривых их можно отнести к ингибиторам анодного типа. Защитная эффективность исследуемых соединений на стали Ст20 выше, чем на Ст3.

Список литературы

1. Филько, А.И. Ингибиторы коррозии металлов / А.И. Филько. – М.: Изд-во МГПИ им. В. И. Ленина, 1960 – С. 63.
2. Шитикова Е.А., Дьячкова Т.П. Влияние мочевины и тиомочевины на коррозию углеродистой стали в кислых хлоридных средах//Университет им. В.И. Вернадского. №3(5). 2006.- С. 209 – 216.
3. V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhaães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E.D'Elia, Corros. Sci. 79, 108–118 (2014)
4. M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, Appl.Surf. Sci. 236 (2004) 155–164, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.04.017>.
5. Леванова Е.П., Грабельных В.А., Вахрина В.С., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б. Синтезных 2-(алкенилсульфанил)-пиримидинов. Журнал органической химии. 2014– Т. 50 – вып.3. – С. 440 - 444.
6. Березовский В.И. , Сосновская Н.Г., Добрынина Н.Н. Применение изотиурониевых солей в качестве блескообразующих добавок при меднении// Современные технологии и научно-технический прогресс, 2020 т. 1, № 7, С.19-20 DOI: 10.36629/2686-9896-2020-1-19-20.
7. Князева Л.Г. Научные основы создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработавших нефтяных масел и растительного сырья/диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / ГОУВПО "Тамбовский государственный технический университет". Тамбов, 2012

УДК 620.197.3

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

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА В РАСТВОРЕ ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Редькина Галина Владимировна, к.х.н., старший научный сотрудник, GVRedkina@mail.ru;

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

Сергиенко Александра Сергеевна, аспирант, старший лаборант-исследователь;

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

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

Предложен экологичный способ получения антикоррозионных супергидрофобных покрытий на поверхности цинка, основанный на ее лазерной обработке с последующей хемосорбцией октадецилфосфоновой кислоты. Полимодальная шероховатость поверхности цинка, полученная благодаря лазерному текстурированию и термической обработке, позволяет достичь ее супергидрофобизации при пассивации октадецилфосфоновой кислоты и получить стойкие покрытия с высокими защитными и гидрофобными свойствами в жестких условиях повышенной влажности и соляного тумана.

Ключевые слова: цинк, коррозия, ингибиторы коррозии, алкилфосфоновая кислота, лазерная обработка, супергидрофобизация.

ANTICORROSION PROPERTIES OF SUPERHYDROPHOBIC FILMS FORMED IN A SOLUTION OF OCTADECYLPHOSPHONIC ACIDE ON A ZINC SURFACE

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

Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry Russian academy of sciences

An environmentally friendly method for obtaining anticorrosion superhydrophobic coatings on a zinc surface, based on its laser treatment with subsequent chemisorption of octadecylphosphonic acid, has been proposed. The polymodal roughness of the zinc surface obtained due to laser texturing and heat treatment allows one to achieve its superhydrophobization by the passivation with octadecylphosphonic acid and to obtain resistant coatings with high protective and hydrophobic properties in severe conditions of high humidity and salt spray.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitors, zinc, alkylphosphonic acid, laser treatment, superhydrophobization.

В последние годы внимание многих исследователей привлекает явление самоорганизации органических молекул на металлах и сплавах, поскольку лежит в основе перспективного способа модификации их поверхности для придания необходимых свойств (противокоррозионных, антиобледенительных, самоочищающихся, адгезионных и др. [1, 2]). Самоорганизующиеся монослои (СОМ) могут быть образованы органическими веществами (модификаторами), молекулы которых состоят из якорной, функциональной групп («хвоста») и «ножки» (спейсера), связывающей первые две. Якорная группа отвечает за хемосорбцию молекулы, например, вследствие нуклеофильного замещения гидроксильной группы на поверхности металла. Строение функциональной группы определяет свойства модифицированной поверхности. Межмолекулярное взаимодействие (за счет сил Ван-дер-Ваальса), ориентация и упорядочивание молекул в СОМ, способствующие его стабильности, осуществляются благодаря спейсерной группе, обычно представляющей собой длинную алкильную цепь. Ярким представителем таких органических веществ являются алкилфосфоновые кислоты (АФ), образующие плотные, высокоупорядоченные СОМ на поверхности многих металлов и их оксидов, в том

числе и цинке. Наличие в составе молекул АФ двух -Р-ОН групп способствует их хемосорбции с образованием прочной координационной связи, в то время как длинные углеводородные радикалы, самоорганизуясь, придают металлической поверхности гидрофобные свойства и обеспечивают надежный барьер для проникновения влаги и коррозионно-агрессивных ионов [2-4]. Эти особенности АФ наряду с низкой токсичностью позволяют использовать их в качестве эффективных и экологичных ингибиторов коррозии цинка, его сплавов и покрытий взамен токсичным соединениям Cr(VI).

Несмотря на многочисленные работы, посвященные изучению структуры, физических свойств СОМ АФ, исследований их эффективности ингибирования коррозии цинка немного и в основном они касаются модификации поверхности оксида цинка. В редких случаях исследователи ограничиваются лишь краткосрочными электрохимическими испытаниями, не проводя прямых или длительных коррозионных тестов. Это не позволяет оценить эффективность и надежность противокоррозионной защиты цинка АФ и успешность применения их на практике. Необходимо отметить, что успешность практического применения АФ для ингибирования коррозии металлов, в т. ч.

цинка и покрытий на его основе, во многом определяется стабильностью гидрофобных и защитных свойств образующихся в их присутствии слоев в условиях эксплуатации. Совокупность исследований по модификации АФ поверхности металлов, их оксидов и сплавов, показывают, что на формирование устойчивых слоев АФ с выраженными гидрофобными и защитными свойствами большое влияние оказывают не только условия их получения (состав раствора, температура и продолжительность обработки и сушки, способ нанесения и т.д.), но также строение молекулы АФ, например, длина углеводородного радикала, и исходное состояние модифицируемой поверхности (наличие и состав оксидной пленки, морфология). Известно, что с увеличением длины алкила в молекуле АФ ее ингибирующая эффективность по отношению ко многим металлам усиливается. По-видимому, это связано с усилением гидрофобности АФ, а, следовательно, ее поверхностной активности, и формированием менее дефектных, более стабильных и гидрофобных СОМ.

Также усилить гидрофобные, а, следовательно, и защитные свойства формируемых АФ слоев можно, изменяя исходное состояние поверхности металла, а именно ее морфологию, строение и состав поверхностного оксидно-гидроксидного слоя. Среди множества существующих методов, используемых для этих целей, относительно недавно разрабатываемым способом изменения морфологии поверхности металлов является лазерная обработка, основанная на физических процессах образования на ней сложных двух- и трехмерных структур микро- и нанометровых размеров при воздействии на них лазерных импульсов различной интенсивности и длительности [5]. Прямое лазерное воздействие на поверхность металлов короткими и ультракороткими импульсами позволяет изменять ее физико-химические и механические свойства. Применительно к коррозионной науке и практике лазерная обработка интересна с точки зрения супергидрофобизации поверхности металлов, повышающих их коррозионную устойчивость в различных условиях. К сожалению, нам не удалось найти литературных данных об ингибировании коррозии цинка или покрытий на его основе длинноцепочечными АФ, а также влияния способов подготовки поверхности (например, лазерной обработки) на гидрофобные и противокоррозионные свойства формирующихся в их присутствии СОМ.

Таким образом, в настоящей работе исследован экологичный способ создания антикоррозионных гидрофобных покрытий на цинке в растворе октадецилфосфоновой кислоты (ОДФК). Изучено влияние условий обработки (состава раствора, температуры, продолжительности, гидродинамических условий, подготовки поверхности) на гидрофобные, защитные свойства получаемых СОМ и их стабильность, как в водном хлоридсодержащем растворе, так и в атмосфере повышенной влажности и соляного тумана.

Особенности формирования тонких пленок на цинке в присутствии ОДФК, их защитные и гидрофобные свойства изучали коррозионными и электрохимическими методами: испытания в камерах тепла и влаги и соляного тумана, поляризационные измерения в хлоридсодержащем водном растворе. Морфологию поверхности металлов, толщину и состав поверхностных слоев и их гидрофобные свойства исследовали методами рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, профилометрии и измерением краевого угла смачивания водой (θ). Для оценки вклада морфологии поверхности металлов на защитные, гидрофобные свойства получаемых покрытий и их стабильность при воздействии коррозионной среды все исследования проводили на гладкой (окисленной на воздухе) и текстурированной лазером поверхностях цинка.

Показано, что в присутствии ОДФК на цинке формируются тонкие пассивные пленки, повышающие его устойчивость в атмосфере повышенной влажности и соляного тумана и препятствующие локальной депассивации хлорид-ионами в нейтральном водном растворе. Защитная пленка, формирующаяся в растворе ОДФК на воздушно-окисленной поверхности цинка, состоит в основном из цинкового комплекса ОДФК, [ОДФZn] и тонкого слоя ZnO и Zn(OH)₂ (рисунок 1).

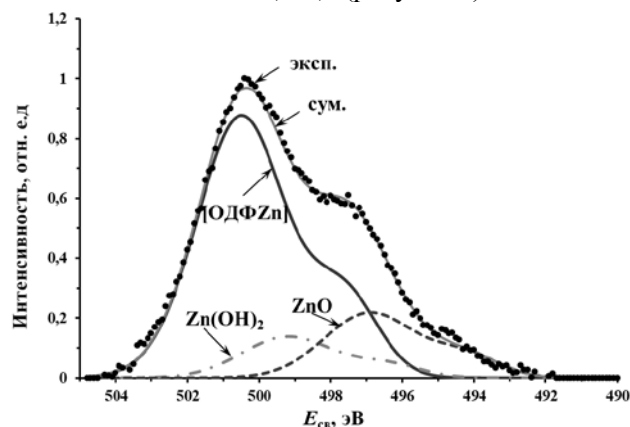


Рисунок 1. Оже-спектры ZnLMM образцов цинка, выдержанных 2 ч при 40 °С в 2,5 мМ растворе ОДФК.

Ингибирующие свойства АФ усиливаются с увеличением ее концентрации, температуры пассивационной обработки, ее продолжительности и при перемешивании раствора. Лучшими противокоррозионными свойствами обладают алкилфосфонатные пленки, полученные на цинке в перемешиваемом 2,5 мМ растворе при 40 °С в течении 2 ч. Согласно коррозионным испытаниям при оптимальных, с точки зрения эффективности противокоррозионной защиты, условиях пассивация цинка ОДФК его коррозионная стойкость в жестких условиях 100 % относительной влажности и соляного тумана повышается в 16 и 24 раза соответственно.

Обработка цинка в растворе ОДФК гидрофобизирует его поверхность. Это наряду с прочной хемосорбцией АФ также способствует повышению его коррозионной стойкости в

исследуемых условиях. Однако, значения измеряемых θ не превышает $122 \pm 2^\circ$, увеличиваясь с $72 \pm 2^\circ$ на воздушно-окисленной гладкой поверхности цинка. Для получения супергидрофобного покрытия на цинке, а, следовательно, и повышения его коррозионной устойчивости, проводили лазерную обработку поверхности с последующим нагреванием. При этом шероховатость поверхности цинка значительно увеличивалась и она приобретала гидрофобные свойства (таблица 1). Несмотря на высокие гидрофобные свойства текстурированная поверхность цинка без обработки ингибитором быстро корродирует во влажной атмосфере или соляном тумане: время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$) равно соответственно 0,7 и 0,25 сут лишь немного больше, чем в случае гладкой поверхности. Адсорбция ОДФК на такой поверхности супергидрофобизирует ее, увеличивая значение θ до $163 \pm 2^\circ$ по сравнению с модифицированной АФ гладкой поверхностью. Коррозионная устойчивость цинка обработанного в растворе ОДФК с предварительным лазерным текстурированием поверхности повышается в жестких условиях повышенной влажности и соляного тумана почти в 75 и 109 раз соответственно. Таким образом, согласно результатам коррозионных испытаний пленки, полученные на текстурированной поверхности цинка при обработке в растворе ОЭДФК, значительно превосходят по защитным свойствам аналогичные, сформированные на гладкой поверхности. Так, например, в соляном тумане первые коррозионные поражения на образцах с такими супергидрофобными покрытиями появляются лишь спустя 27 сут, что практически в 9 раз больше, чем при такой же обработке АФ гладкой поверхности.

Таблица 1. Параметры шероховатости (R_z , - средняя высота неровностей, S -средний шаг местных выступов) поверхности цинковых образцов и значение краевого угла смачивания (θ) до и после лазерной и термической обработок.

Режим обработки	R_z , мкм	S , мкм	θ , °
без обработки	1.70	4.26	 72 ± 2
лазерная	33.45	9.10	 146 ± 1
лазерная и термическая	32.32	7.69	

Пассивация текстурированной лазером поверхности цинка в растворе ОДФК позволяет получить покрытия, обладающие высокой стабильностью супергидрофобных свойств в исследованных условиях. По-видимому, морфология поверхности, полученная благодаря лазерной и термической обработкам, способствует прочной

адсорбции алкилфосфонатного слоя, что в сочетании с его гидрофобностью и самоорганизацией обуславливает высокие защитные, гидрофобные свойства покрытий и их стабильность при воздействии коррозионной среды. Так, во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах цинка их поверхность остается супергидрофобной даже спустя 67 сут: $\theta = 150 \pm 1^\circ$. Вместе с тем, деградация таких покрытий носит неравномерный характер, а ее скорость сильно зависит от условий коррозионного воздействия (рисунок 2).

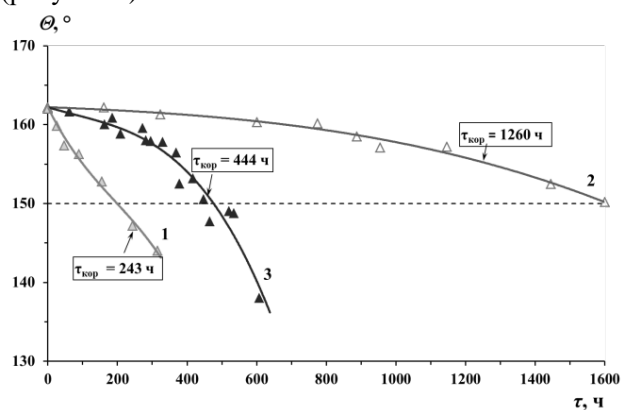


Рисунок 2. Изменение краевого угла смачивания (θ) во времени (τ) на текстурированной лазером и запассивированной в 1,0 мМ растворе ОДФК (2 ч при 40 °С) поверхности цинка в различных коррозионных условиях: 1 - в дистиллированной воде; 2 - в камере тепла и влаги; 3 - в камере соляного тумана.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (номер госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список литературы

- Mingalyov P.G., Lisichkin G.V.. Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus (V) acids and their esters // Russ. Chem. Rev.. – 2006. – V. 75. – № 6. – P. 541-557;
- Kuznetsov Yu.I.. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib.. – 2017. – № 6. – P. 384-427;
- Hotchkiss P.J., Malicki M., Giordano A.J., Armstrong N.R., Marder S.R.. Characterization of phosphonic acid binding to zinc oxide // J. of Material Chemistry. – 2011. – V. 21. – P. 3107-3112;
- Mioč E.K., Gretič Z.H., Čurković H.O. Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance // Corros. Sci.. – 2018. – V. 134. – P. 189-198;
- Завестовская И.Н.. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов. // Квантовая электроника. – 2010. – №11. – С. 942-954.

УДК 620.197.3

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

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ИЗ РАСТВОРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Семилетов Алексей Михайлович¹, к.х.н., старший научный сотрудник ИФХЭ РАН

Куделина Анна Андреевна², бакалавр, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кузнецов Юрий Игоревич¹, д.х.н., проф., руководитель научного направления ИФХЭ РАН

¹ 119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31, к.4, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, e-mail: semal1990@mail.ru

² 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

В работе рассмотрена возможность получения супергидрофобных пленок из этанольных растворов карбоновых кислот на лазеротекстурированной поверхности алюминиевого сплава Д16 для его защиты от атмосферной коррозии. Среди исследованных карбоновых кислот, наиболее эффективной в достижении супергидрофобного состояния оказывается стеариновая. Существенно, что при послойном формировании пленок в растворах триалкоксисиланов и карбоновых кислот (например, олеиновой) их защитная способность возрастает.

Ключевые слова: коррозия, алюминий и его сплавы, супергидрофобизация, карбоксилаты, триалкоксисиланы.

FORMATION OF SUPERHYDROPHOBIC FILMS ON THE SURFACE OF D16 ALUMINUM ALLOY FROM SOLUTIONS OF CARBONIC ACIDS AND TRIALCOXYSILANES

Semiletov A.M.¹, Kudelina A.A.², Kuznetsov Yu.I.¹

¹ 119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 31, 4, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

² 125047, Russia, Moscow, Moscow, Miusskaya square, 9, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The paper considers the possibility of obtaining superhydrophobic films from ethanol solutions of carboxylic acids on a laser-textured surface of an aluminum alloy D16 for its protection against atmospheric corrosion. Among the studied carboxylic acids, stearic acid is the most effective in achieving the superhydrophobic state. It is essential that upon layer-by-layer formation of films in solutions of trialkoxysilanes and carboxylic acids (for example, oleic acids), their protective ability increase.

Key words: corrosion, aluminum and its alloys, superhydrophobization, carboxylates, trialkoxysilanes.

Сплавы на основе алюминия являются важнейшими конструкционными материалами, которые нашли широкое применение в авиа-, автомобиле- и судостроении. Ранее для повышения антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в качестве ингибиторов коррозии (ИК) использовали соединения шестивалентного хрома. Однако в виду ужесточения экологических требований использование хроматсодержащих ИК ограничивается [1], происходит их замена неорганическими ИК (перманганатами, молибдатами) [2] и органическими ИК [3,4]. Способность органических молекул к самоорганизации на поверхности алюминиевых сплавов часто приводит к их гидрофобизации (ГФ), которая способствует увеличению коррозионной стойкости [5].

В последнее время ГФ и супергидрофобные (СГФ) поверхности привлекают широкий интерес исследователей благодаря различным возможностям их применения [6]: для получения самоочищающихся и более коррозионностойких материалов, покрытий с противобактериальными и антиобледенительными

свойствами. Как правило, для достижения СГФ состояния на первом этапе получают поверхность с полимодальной шероховатостью, которую впоследствии модифицируют соединениями с низкой поверхностной энергией, имеющих в своем составе алкильные и перфторированные цепи [7].

Поверхность алюминия по своей природе гидрофильна, поэтому для придания ей СГФ свойств необходимо изменить её шероховатость. На практике эффективным методом получения микроструктур на металлической поверхности является лазерная абляция [8]. Получаемые микроструктуры могут варьироваться регулировкой параметров лазерной обработки (ЛО): мощности лазера, частоты излучения, длительности импульса и скорости обработки.

Альтернативой использованию фторсодержащих соединений для достижения СГФ состояния могут быть нетоксичные фосфоновые кислоты [9], или высшие карбоновые кислоты, например стеариновая (СК) [10]. Доступность и невысокая стоимость карбоновых кислот делает их

конкурентоспособными в возможности создания СГФ покрытий.

Цель настоящей работы - получение СГФ покрытий из этанольных растворов высших карбоновых кислот на поверхности алюминиевого сплава Д16 и повышение их защитных свойств при послышной обработке с триалкоксисиланами.

Лазерную обработку образцов проводили при помощи оптоволоконного лазерного маркировщика с воздушным охлаждением ХМ-30, при следующих параметрах: ν - частота излучения (20 кГц), d - диаметр луча лазера (0,01 мм), l - расстояние между соседними линейными траекториями (0,01 мм), v - скорость обработки (1000 мм/с) и P - мощность лазера (12 Вт). Обработку проводили при двух проходах лазера в перпендикулярном направлении друг к другу по поверхности, т.е. с получением сетчатой структуры.

Модифицирование образцов сплава Д16, проводили в этанольных растворах карбоновых кислот: (лауриновой (ЛК), СК, олеиновой (ОлК), линоленовой (ЛинК) и триалкоксисиланов (винилтриметоксисилан (ВС) и октилтриэтоксисилан (ОТС)) при $t = 18-20^\circ\text{C}$ в течение $\tau_{\text{обр}} = 1$ ч.

Измерения краевого угла (Θ_c) осуществляли при помощи лабораторной установки с встроенной

фотокамерой DCM 300, на исследуемую поверхность наносили каплю дистиллированной воды (объемом 3-5 мкл). Определение Θ_c проводили по фотоизображениям капли с помощью графического редактора.

Гидрофобность молекул карбоновых кислот увеличивается в ряду ЛК < ЛинК < ОлК < СК, что обусловлено ростом длины алкила при переходе от ЛК к СК, а также наличия гидрофильной двойной связи в ЛинК. Среди исследованных карбоновых кислот, наиболее эффективной в достижении СГФ состояния на ЛО поверхности сплава оказалась СК, $\Theta_c = 159^\circ$ (Табл.). ОлК и ЛинК немного уступают СК, $\Theta_c = 157^\circ$. Менее эффективной в достижении СГФ состояния оказалась ЛК $\Theta_c = 155^\circ$.

Перспективным для стабилизации СГФ и ГФ состояния является использование ТАС, например, ВС и ОТС [10]. Обработка поверхности сплава Д16 в растворе ВС ($\Theta_c = 138^\circ$) уступает не только модификации в растворе ОТС ($\Theta_c = 157^\circ$), но и карбоновых кислот. Послойная модификация поверхности сплава в растворах ОТС и ОлК с $C = 10$ ммоль/л позволяет не только превзойти по эффективности индивидуальные компоненты, но и сравняться с СК $\Theta_c = 159^\circ$.

Табл. Значения Θ_c , полученные на гладкой (ГП) и ЛО поверхности сплава Д16.

Θ_c , град	ЛК	СК	ОлК	ЛинК	ВС	ОТС	Послойно ОТС и ОлК
ГП	107	109	94	59	-	-	-
ЛО	155	159	157	157	138	157	159

Результаты испытаний необработанных образцов сплава Д16 в жестких условиях камеры солевого тумана показывают его невысокую коррозионную устойчивость, время до появления первых коррозионных поражений не превышает $\tau_{\text{кор}} = 2,5$ ч (Рис).

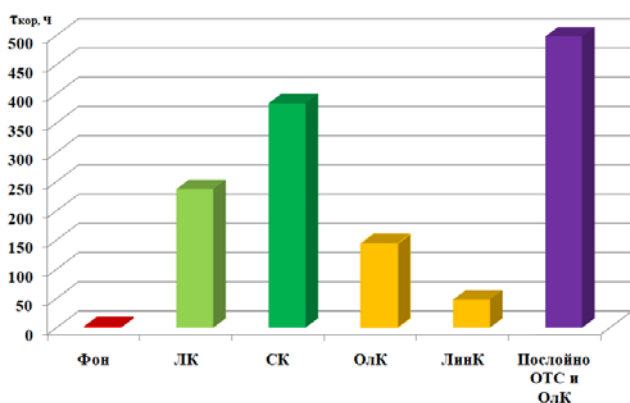


Рис. Время до появления первых коррозионных поражений $\tau_{\text{кор}}$ на образцах сплава Д16 с СГФ покрытиями в камере солевого тумана.

Однако ЛО и дальнейшая модификация поверхности СГФ пленками значительно повышает его коррозионную устойчивость. Так, для образцов, модифицированных СК, время до появления первых коррозионных поражений составляет 384 ч, для ЛК $\tau_{\text{кор}}$ несколько меньше - 237 ч, а для непредельных карбоновых кислот ОлК и ЛинК $\tau_{\text{кор}} = 144$ и 48 ч соответственно. Можно предположить, что непредельные кислоты ОлК и ЛинК значительно уступают в защитной способности не только СК, но и ЛК в виду затруднения их самоорганизации молекул в СГФ слое. Однако, важно отметить, что при послышной обработке в растворе ОТС и затем ОлК на поверхности формируются пленки, характеризующейся наибольшей защитной способностью, а $\tau_{\text{кор}} = 498$ ч.

Можно сделать предположение, что развитие и совершенствование методики получения СГФ покрытий на поверхности алюминия и его сплавов может существенно увеличить эффективность их защиты даже в столь жестких условиях камеры солевого тумана и быть эффективной технологией по замене токсичных хроматсодержащих покрытий.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ государственной регистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список литературы

1. Kendig M.W., Buchheit R.G., Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // *Corrosion*, 59, 2003, P. 379-400, <https://doi.org/10.5006/1.3277570>;
2. Oleinik S.V., Malygina E.M., Zimina Y.M., The effects of temperature on the chemical oxidation of AMg-3 alloy in molybdate-containing solutions // *Prot. Met.* 43, 2007, p. 674-678, <https://doi.org/10.1134/S0033173207070107>;
3. Kuznetsov Yu I., Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part 3. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminium alloys // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, v. 9, 2020, p. 1121-1168, <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-1>;
4. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Protection of D16 alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 56, 2020, pp. 1285-1292, <https://doi.org/10.1134/S2070205120070163>;
5. Telegdi J., Luciano G., Mahanty S., Abohalkuma T., Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self-assembled fluorophosphonic acid molecular layer // *Materials and Corrosion*, 67, 2016, P. 1027-1033, <https://doi.org/10.1002/maco.201508792>;
6. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X., Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *J. Coat. Technol. Res.*, 13, 2016, P. 11-29. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6>
7. Zhang B., Xua W., Zhua Q., Sun Y., et al., Mechanically robust superhydrophobic porous anodized AA5083 for marine corrosion protection // *Corr. Sci.*, 158, 2019, 108083, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.031>;
8. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., et al, Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties // *ACS Nano*, 11, 2017, P. 10113-10123, <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634>;
9. Zhao R., Rupper P., Gaan S., Recent development in phosphonic acid-based organic coatings on aluminum // *Coatings*, 7, 2017, P. 133, <https://doi.org/10.3390/coatings7090133>;
10. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid // *Materials and Corrosion*, 71, 2020, P. 77-85, <https://doi.org/10.1002/maco.201911000>.

УДК 620.197.3

Семилетов А.М.

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Семилетов Алексей Михайлович, к.х.н., старший научный сотрудник

119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31, к.4, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, e-mail: semal1990@mail.ru

Рассмотрены некоторые возможности защиты от атмосферной коррозии алюминиевого сплава Д16 органическими ингибиторами. Защитная способность получаемых слоев оценена поляризационными измерениями в боратном буферном растворе и испытаниями в камере тепла и влаги, и солевого тумана. Эффективность обработки сплава Д16 в водных растворах органических ингибиторов соотнесена с защитной способностью хроматных пленок. Показана принципиальная возможность замены токсичной и экологически опасной хроматной пассивации аналогичной обработкой водными растворами ингибиторов, относящихся к различным классам органических соединений.

Ключевые слова: коррозия, алюминий и его сплавы, ингибиторы коррозии, карбоксилаты.

INHIBITORY PROTECTION OF ALUMINUM ALLOY D16 FROM ATMOSPHERIC CORROSION

Semiletov A.M.

119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 31, 4, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

Some possibilities of protection against atmospheric corrosion of aluminum alloy D16 by organic inhibitors are considered. The protective ability of the resulting layers was evaluated by polarization measurements in a borate buffer solution and tests in a chamber of heat and moisture, and salt mist. The efficiency of processing D16 alloy in aqueous solutions of organic inhibitors is correlated with the protective ability of chromate films. The principal possibility of replacing the toxic and environmentally dangerous chromate passivation with a similar treatment with aqueous solutions of inhibitors belonging to different classes of organic compounds is shown.

Key words: corrosion, aluminum and its alloys, corrosion inhibitors, carboxylates.

Сплавы алюминия нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности. Благодаря высокому сродству алюминия к кислороду, его сплавы всегда покрыты защитной оксидной пленкой, обуславливающей их относительно высокую коррозионную устойчивость. Однако во влажной атмосфере стойкость алюминиевых сплавов снижается, и во многих случаях имеет место локальная коррозия, например, при воздействии хлоридов.

В настоящее время среди основных методов защиты алюминиевых сплавов от коррозии ведущую роль играет использование конверсионных [1] и лакокрасочных покрытий [2]. Ранее для повышения антикоррозионных свойств покрытий в качестве ингибиторов коррозии (ИК) использовали соединения шестивалентного хрома. Однако в настоящее время из-за ужесточения экологических требований к средствам противокоррозионной защиты металлов и сплавов применение хроматов существенно ограничивается [3]. Альтернативой им стало применение неорганических (перманганатов, фосфатов [4,5], молибдатов [5]) и органических ИК [6-9], которые не только менее токсичны, но могут обеспечивать и более высокую степень защиты от коррозии.

Важным направлением в ингибировании атмосферной коррозии является создание на поверхности металла защитных сверхтонких пленок,

которые, несмотря на малую толщину, позволяют перевести его в пассивное состояние, обеспечивая его высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях. В настоящей работе исследована возможность защиты от коррозии алюминиевого сплава Д16 адсорбционными слоями, сформированными в водных растворах органических ИК.

В качестве органических ИК исследовали натриевые соли кислот: лауриновой (ЛН), олеиновой (ОЛН), линоленовой (ЛИН), известный ИК ИФХАН-25Ф, 2-меркаптобензотиазол (2-МБТ) и 5-карбокси-3-амино-1,2,4-триазол. Эффективность органических ИК сравнивалась с защитной способностью неорганического ингибитора – бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$).

Формирование пассивирующих слоев на сплавах проводилось в водных растворах ИК с $C = 16$ ммоль/л в течение 10 мин, при температуре $t = 60^\circ C$ и постоянном перемешивании, с последующей сушкой образцов на воздухе.

Коррозионные испытания образцов сплава Д16 проводили в условиях 100% относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги. Образцы, подвешивали в стеклянных ячейках объемом 0.5 л, на дно которых наливали по 50 мл дистиллированной воды с $t = 50^\circ C$. Ячейки закрывали крышкой, при остывании воды происходила ее обильная конденсация на образцах. Воду меняли ежедневно, после визуального контроля образцов

фиксируют время до появления первого очага коррозии $\tau_{кор}$. Такие испытания имитировали условия, которые создаются согласно ГОСТ 9.054-75 в камере тепла и влаги (КТВ).

Испытаниям в камере солевого тумана (КСТ) подвергались образцы, модифицированные наиболее эффективными защитными пленками, предварительно выявленные описанными выше испытаниями. В качестве солевого раствора использовали 5% NaCl (pH 6.5÷7.2). Солевой раствор распылялся внутри камеры с испытуемыми образцами в виде тумана. КСТ работала непрерывно в циклическом режиме (один цикл - распыление солевого раствора в течение 15 мин, затем камера отключена на 45 мин, далее повторение цикла). Испытания проводили при $t = 35^\circ\text{C}$ и влажности 95-100%. Осмотр образцов проводили три раза в сутки для установления времени появления первого коррозионного поражения ($\tau_{кор}$).

Электрод из сплава Д16 в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере, благодаря наличию на поверхности оксидной пленки находится в пассивном состоянии и через 1 ч его выдержки в растворе устанавливается $E_{кор} = -0,51$ В, а потенциал $E_{пт} = -0,2$ В (Рис. 1). Обработка сплава Д16 в растворе хромата смещает в анодную область $E_{кор} = -0,32$ В, но $E_{пт}$ смещается не более чем на 0,1 В.

Пассивация в растворе ОЛН оказывается эффективнее обработки ЛН, а $\Delta E_{пт} = 0,38$ В. Ингибитор ИФХАН-25Ф на основе ОЛН несколько уступает самому ОЛН, $\Delta E_{пт} = 0,26$ В. Модификация поверхности в ЛИН оказывается эффективнее ОЛН, $\Delta E_{пт} = 0,47$ В, что объясняется большей склонностью ЛИН к полимеризации на поверхности Д16 благодаря наличию трех ненасыщенных связей в его молекуле.

Пассивация поверхности Д16 в растворах 2-МБТ и 5-карбокси-3-АТ уступает ИК карбоксилатного типа. Однако при обработке сплавов алюминия в растворах производных триазола и тиазола необходимо учитывать факт высокой щелочности их водных растворов ($\text{pH} \geq 10$), что

может быть нежелательным при дальнейшей защите алюминиевых сплавов от атмосферной коррозии из-за подтравливания поверхности. Чтобы избежать его следует снизить концентрацию ИК так, чтобы pH пассивирующего раствора не превышал 8.0.

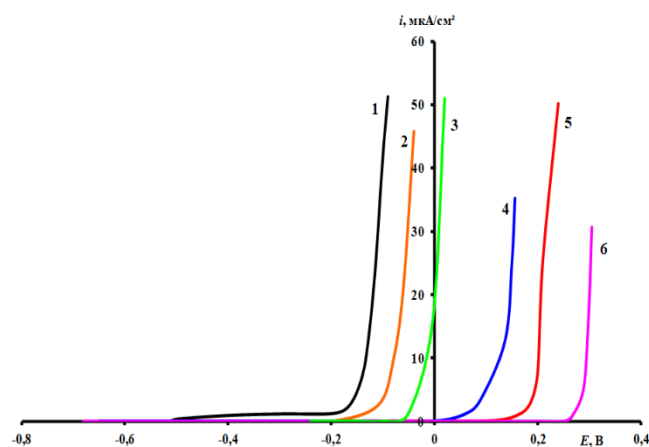


Рис. Анодные поляризационные кривые сплава Д16, предварительно обработанного (10 мин) в растворах ИК (16 ммоль/л), в боратном буферном растворе с pH 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl: 1 – без обработки; 2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 3 – ЛН; 4 – ИФХАН-25Ф; 5 – ОЛН; 6 – ЛИН.

Результаты ускоренных испытаний методом капельной пробы на сплаве Д16 показали преимущество некоторых органических ингибиторов (ОЛН, ЛИН) над хроматной пассивацией (Табл.). Испытания образцов в КТВ показали, что в хроматная пассивация сплава Д16 предотвращает появление коррозии в течение $\tau_{кор} = 98$ ч. Обработка поверхности этого сплава в растворе ОЛН, ИФХАН-25Ф и ЛИН оказывается несколько эффективнее, чем хроматная пассивация, т.е. $\tau_{кор}$ возрастает до 106-170 ч, соответственно. Ингибиторы 2-МБТ и 5-карбокси-3-АТ уступают по защитной способности хромату.

Табл. Результаты коррозионных испытаний образцов из сплава Д16, предварительно запассивированных в водных растворах ингибиторов, методом капельной пробы и в камере тепла и влаги (КТВ) и камере солевого тумана (КСТ).

Состав пассивирующего водного раствора, (ммоль/л)	Время до появления первого коррозионного поражения, $\tau_{кор}$, Ч	
	КТВ	КСТ
Без обработки	8	4
16 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	98	20
16 ЛН	76	12
16 ОЛН	106	28
16 ИФХАН-25Ф	116	32
16 ЛИН	188	40
16 2-МБТ	52	-
16 5-карбокси-3-АТ	60	-

Коррозионные испытания, проведенные в более жестких условиях КСТ подтверждают принципиальную возможность замены токсичной и экологически опасной хроматной пассивации аналогичной обработкой водными растворами ИК, относящихся к различным классам органических соединений.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

Список литературы

11. Assessment of chemical conversion coatings for the protection of aluminium alloys. Ed. K. Fletcher, 2008: European Space Agency, P. 61;
12. Twite, R.L., Bierwagen, G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys // Progress in Organic Coatings, 1998, V. 33, P. 91–100, doi:10.1016/S0300-9440(98)00015-0;
13. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // Corrosion, 2003, V. 59 (5), P. 379-400, doi:10.5006/1.3277570;
14. Mohammadi M., Yazdani A., Bahrololoom M.E., Alfantazi A. Corrosion behavior of 2024 aluminum alloy anodized in presence of permanganate and phosphate ions // Journal of Coatings Technology and Research, 2013, V. 10(2), P. 219–229, doi:10.1007/s11998-012-9459-x;
15. Moutarlier V., Gigandet M.P., Normand B., Pagetti J. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species // Corrosion Science, 2005, V. 47(4), P. 937–951, doi:10.1016/j.corsci.2004.06.019;
16. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, New York, Plenum Press. 1996. 283 p;
17. Олейник С.В., Кузенков Ю.А., Ширяев А.А. Особенности наполнения конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах в растворах ингибиторов коррозии // Коррозия: материалы, защита, 2019, № 7, С. 42-46, doi:10.31044/1813-7016-2019-0-7-42-46;
18. Telegdi J., Luciano G., Mahanty S., Abohalkuma T. Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self assembled fluorophosphonic acid molecular layer // Materials and Corrosion, 2016, V.67 (10), P. 1027-1033, doi: 10.1002/maco.201508792;
19. Balbo A., Frignani A., Grassi V., Zucchi F. Corrosion inhibition by anionic surfactants of AA2198 Li-containing aluminium alloy in chloride solutions // Corrosion Science, 2013, V.73, P. 80-88, doi:10.1016/j.corsci.2013.03.027.

УДК 620.197.3

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

ДВУХСТАДИЙНАЯ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ФОСФОНАТОВ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Сергиенко Александра Сергеевна, аспирант, старший лаборант-исследователь, sasha_sergienko@mail.ru;

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

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

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

Исследована эффективность двухстадийной пассивации цинка и оцинкованной стали в растворах додецилфосфоната натрия и триалкоксисиланов различного строения для защиты от атмосферной коррозии. Оценено влияние предварительной подготовки поверхности металла, а именно: химического травления и лазерной обработки, на защитные и гидрофобные свойства покрытий, сформированных в растворах этих ингибиторов коррозии. Показано, что эффективность защиты цинка и оцинкованной стали от коррозии в атмосфере 100 %-ной влажности и соляного тумана, выше при совместном использовании додецилфосфоната натрия и триалкоксисиланов, чем в случае использования индивидуальных веществ. Выявлены оптимальные с точки зрения противокоррозионной эффективности условия получения тонких покрытий на цинке и оцинкованной стали в присутствии додецилфосфоната натрия и триалкоксисиланов, а именно предварительное текстурирование поверхности металла с последующей обработкой в перемешиваемых растворах при 40 °С и послойном нанесении ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: цинк, оцинкованная сталь, алкилфосфонаты, триалкоксисиланы, коррозия, ингибиторы коррозии.

TWO-STAGE PASSIVATION OF ZINC AND GALVANIZED STEEL IN SOLUTIONS OF PHOSPHONATES AND TRIALKOXYSILANES

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

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

The efficiency of two-stage passivation of zinc and galvanized steel in solutions of sodium dodecylphosphonate and trialkoxysilanes with various structures for protection against atmospheric corrosion has been investigated. The influence of preliminary preparation of the metal surface, namely, chemical etching and laser treatment, on the protective and hydrophobic properties of coatings formed in solutions of these corrosion inhibitors has been estimated. It was shown that the efficiency of protection of zinc and galvanized steel against corrosion in an atmosphere of 100% humidity and salt spray is higher with the combined use of sodium dodecylphosphonate and trialkoxysilanes than with the use of individual substances. The optimal conditions for obtaining thin coatings on zinc and galvanized steel in the presence of sodium dodecylphosphonate and trialkoxysilanes, in terms of the anticorrosion efficiency, were determined, namely, preliminary texturing of the metal surface with subsequent treatment in stirred solutions at 40 °C and layer-by-layer application of corrosion inhibitors.

Keywords: zinc, galvanized steel, alkyl phosphonates, trialkoxysilanes, corrosion, corrosion inhibitors.

Тенденции в развитии методов противокоррозионной защиты с помощью наноразмерных слоев органических соединений заключаются в поиске способов их направленного конструирования для придания поверхности металлов антикоррозионных, противообрастающих, самоочищающихся и адгезионных свойств. В частности, это возможно при использовании ингибиторов коррозии, способных к самоорганизации на поверхности металлов и образованию плотных высокоупорядоченных слоев с необходимыми свойствами. К таким ингибиторам коррозии относятся алкилфосфоновые кислоты и их соли, наличие в молекулах которых реакционноспособной фосфоновой группы и гидрофобного углеводородного «хвоста» способствует их прочной адсорбции на поверхности металлов и их оксидов [1]. Другим примером направленного конструирования тонких покрытий на металлах является послойное нанесение пленок, при котором защитная способность полученных

покрытий, толщина которых обычно не превышает нескольких десятков нанометров, значительно выше, чем в случае применения индивидуальных соединений или их смесей. В отношении цинка и оцинкованной стали разрабатываемые покрытия должны служить эффективной альтернативой хроматной пассивации, которая не удовлетворяет современным экологическим стандартам. В качестве вспомогательных ингибиторов коррозии к алкилфосфонатам могут выступать триалкоксисиланы (ТАС), которые, имея низкую токсичность, также склоны к самоорганизации на поверхности различных металлов, в том числе цинка, придавая им гидрофобные, противокоррозионные и адгезионные свойства [2].

В настоящей работе исследована двухстадийная пассивация цинка и оцинкованной стали в растворах натриевой соли додецилфосфоновой кислоты (ДДФН) и ТАС различного строения: винилтриметоксисилана (ВТМС) или *n*-

октилтриэтоксисилана (ОТЭС). Исследование особенностей формирования тонких пленок на цинке и оцинкованной стали в присутствии ДДФН и ТАС, а также оценку их защитных и гидрофобных свойств проводили с использованием коррозионных и электрохимических методов: испытания в камерах тепла и влаги и солевого тумана, поляризационные измерения в хлоридсодержащем водном растворе. Оценку шероховатости и морфологии поверхности металлов, толщин и состава поверхностных слоев и их гидрофобных свойств осуществляли методами рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, профилометрии, отражательной эллисометрии и измерением краевого угла смачивания водой (Θ). Особое внимание в работе уделено изучению вклада морфологии поверхности металлов на защитные, гидрофобные свойства получаемых покрытий и их стабильность при воздействии коррозионной среды. С этой целью исследования проводили на гладкой (окисленной на воздухе) и текстурированной поверхностях цинка и оцинкованной стали

(полученной лазерной обработкой и/или химическим травлением).

Показано, что эффективность защиты цинка от коррозии в нейтральном хлоридсодержащем растворе и влажной атмосфере выше при послойной пассивации в присутствии ДДФН и ТАС, чем в случае использования индивидуальных ингибиторов коррозии. Выявлены оптимальные, с точки зрения противокоррозионной эффективности, условия получения тонких покрытий в присутствии этих ингибиторов коррозии: перемешивание раствора, $t = 40$ °С и послойное нанесение. Установлено, что при послойной пассивации ДДФН с ТАС природа последних оказывает большое влияние на защитные свойства пленок и последовательность их формирования. Наиболее эффективна послойная обработка цинка и оцинкованной стали в растворах ДДФН и ОТЭС, обеспечивающая наибольшую гидрофобность поверхности и повышающая их коррозионную стойкость в хлоридсодержащем водном растворе и в условиях 100 %-ной влажности атмосферы (по сравнению с необработанными образцами) (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1. Краевые углы смачивания поверхности (Θ) и время до первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$) на гладкой и текстурированной поверхности образцов цинка, запассивированных в растворах ДДФН и ТАС.

Состав ингибирующего раствора, мМ	$\Theta, ^\circ / \tau_{кор}, \text{ч}$		
	гладкая поверхность	текстурированная поверхность	
		травление	лазерная обработка
без обработки	72 / 12	139 / 5	88 / 4
2,5 ДДФН	95 / 110	129 / 107	113 / 50
10,0 ВТМС	91 / 98	134 / 102	133 / 142
10,0 ОТЭС	89 / 125	149 / 143	148 / 172
2,5 ДДФН / 10,0 ВТМС	102 / 334	145 / 330	140 / 473
2,5 ДДФН / 10,0 ОТЭС	106 / 351	155 / 343	159 / 534

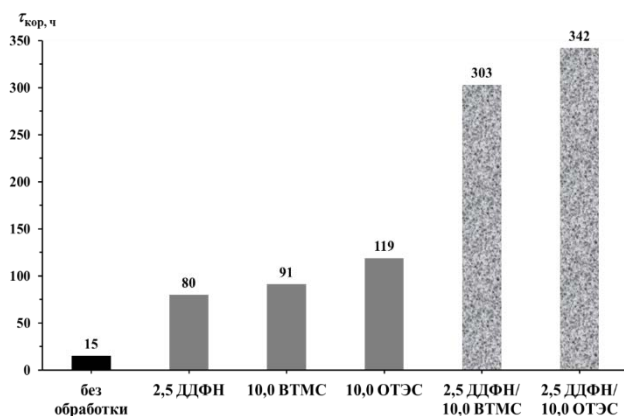
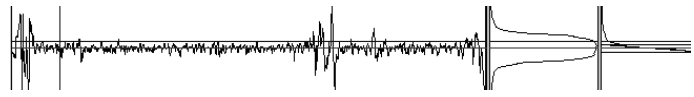




Рисунок 1. Время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$) в камере тепла и влаги на воздушно-окисленных образцах оцинкованной стали, послойно запассивированных в растворах ДДФН и ТАС. Концентрация ингибиторов коррозии, мМ.

Такая двухстадийная пассивация воздушно-окисленного цинка и оцинкованной стали в растворах ДДФН с ТАС гидрофобизирует их поверхность, однако, величина Θ не превышает $106 \pm 4^\circ$. Для того, чтобы получить супергидрофобные покрытия в растворах этих ингибиторов, т.е. с $\Theta \geq 150^\circ$, а следовательно, усилить их защитные свойства, требуется специальная подготовка поверхности металла для придания ей необходимой микроструктурной шероховатости. Существует ряд методов, с помощью которых можно это реализовать, например, химическое травление [2] и лазерная обработка [3], которые мы использовали в работе. Полученные нами результаты профилометрии демонстрируют увеличение шероховатости поверхности цинка после травления и лазерной обработки, при этом значение средней высоты неровностей R_z увеличивается в более, чем в 4,5 и 9,3 раза соответственно (таблица 2).

Таблица 2. Параметры шероховатости (R_z , - средняя высота неровностей, S -средний шаг местных выступов) поверхности цинковых образцов до и после текстурирования.

Режим обработки	R_z , мкм	S , мкм	Трасса индентора профилометра
без обработки (гладкая поверхность)	1.70	4.26	
химическое травление	7.67	21.32	
лазерная обработка	15.85	5.99	

Значения полученных θ на гладких и текстурированных различными способами поверхностях образцов цинка с последующей пассивацией в растворах ДДФН и ТАС приведены в таблице 1. Адсорбция самих ДДФН или ТАС на такой поверхности усиливает ее гидрофобность по сравнению с модифицированной ингибиторами гладкой поверхностью. Супергидрофобное покрытие на цинке с предварительным травлением или лазерной подготовкой поверхности удалось получить только при послышной обработке в растворах ДДФН и наиболее гидрофобного ОТЭС с длинным алкилом. Однако, результаты коррозионных испытаний во влажной атмосфере и соляном тумане показали, что только пленки, полученные на текстурированной лазером поверхности цинка при послышной обработке в растворах ДДФН и ТАС, значительно превосходят по защитным свойствам пленки, сформированные на гладкой поверхности. При этом как на гладкой, так и текстурированной поверхности цинка последовательная пассивация ДДФН с ОТЭС позволяет получить покрытия с лучшими защитными свойствами, чем с ВТМС.

Важным фактором для оценки эффективности супергидрофобных покрытий и возможности их практического применения является их способность сохранять свои свойства в условиях эксплуатации. Оценку деградации покрытий (потери гидрофобных свойств) проводили при коррозионных испытаниях в камере тепла и влаги. Так, при пассивации цинка и оцинкованной стали в растворах ДДФН и ОТЭС даже спустя 300 ч испытаний поверхность металлов остается

супергидрофобной, т.е. $\theta \geq 150^\circ$. Таким образом установлено, что предварительное травление и лазерная обработка обеспечивает такую морфологию поверхности цинка и оцинкованной стали, которая способствует лучшей адгезии первого фосфонатного слоя, что в сочетании с прочной силоксановой сеткой в верхнем слое обуславливает высокие защитные, гидрофобные свойства покрытий и их стабильность во времени при воздействии коррозионной среды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 20-33-90012 «Формирование гидрофобных покрытий алкилфосфонатами и триалкоксисиланами на цинке и оцинкованной стали для защиты их от коррозии»).

Список литературы

1. Kuznetsov Yu. I.. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib.. – 2017. – № 6. – P. 384-427.
2. Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksava L.B., Yurasova T.A.. The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review. // Int. J. Corros. Scale Inhib.. – 2019. – № 8. – P. 882-907.
3. Qian B., Shen Z.. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 9007-9009.
4. Завестовская И.Н.. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов. // Квантовая электроника. – 2010. – №11. – С. 942-954.

УДК 620.197.3

Томский И.С., Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н.

ОЦЕНКА АГРЕССИВНОСТИ ДОБЫВАЕМЫХ СРЕД ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ ОТ КОРРОЗИИ ПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Томский Иван Семенович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

Вагапов Руслан Кизитович, кандидат химических наук, начальник лаборатории защиты от атмосферной и внутренней коррозии,

Запевалов Дмитрий Николаевич, кандидат технических наук, начальник Корпоративного научно-технического центра коррозионного мониторинга и защиты от коррозии.

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ»

Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, 142717, Россия

e-mail: istomsky@yandex.ru

Рассмотрены факторы, влияющие на агрессивность среды и методы мониторинга, которые используются для предупреждения и предохранения от коррозионных процессов. Проведены испытания по определению агрессивности среды и подбору ингибиторов коррозии различными методами измерения скорости коррозии.

Оценена коррозионная агрессивность модельной среды по отношению к углеродистой стали. Показано, что при оценке коррозионной агрессивности среды и эффективности ингибиторов важными факторами являются динамический фактор перемешивания и учет состава среды.

Ключевые слова: коррозионная агрессивность сред, мониторинг коррозии, защитная ингибиторная пленка.

ESTIMATION OF THE AGGRESSIVITY OF PRODUCED FLUIDS IN INHIBITION CORROSION OF FIELD PIPELINES

Tomskiy I.S., Vagapov R.K., Zapevalov D.N.

LLC «Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies - Gazprom VNIIGAZ», s. Razvilkovskoe, 142717, Moscow Region, Russia

The factors influencing the aggressiveness of the environment and the monitoring methods that are used to prevent and protect against corrosive processes are considered. Tests were carried out to determine the aggressiveness of the environment and the selection of corrosion inhibitors by various methods of measuring the corrosion rate. The corrosiveness of the model environment in relation to carbon steel is estimated. It is shown that in assessing the corrosiveness of the medium and the effectiveness of inhibitors, important factors are the dynamic factor of mixing and taking into account the composition of the medium.

Keywords: corrosiveness of media, corrosion monitoring, protective inhibitor film.

Добыча углеводородного сырья в настоящее время осложнена многими факторами за счет истощения существующих, ввода в эксплуатацию месторождений с трудноизвлекаемыми запасами и наличием кислых компонентов в добываемой продукции – сероводород (H_2S) и диоксид углерода (CO_2). При наличии данных компонентов и влаги, начинается процесс коррозионного разрушения трубопровода. Особенно коррозии подвергаются промышленные трубопроводы и скважинное оборудование, так как по ним транспортируется неочищенная от кислых компонентов и воды углеводородная смесь. Поэтому для предотвращения аварийных ситуаций необходимо проводить постоянный контроль состава добываемой продукции, мониторинг технического состояния трубопроводов и применять (при необходимости) средства противокоррозионной защиты (ингибиторы коррозии или др.). Необходимо отметить, что методы и технологии, используемые для предупреждения и предохранения коррозионных процессов, имеют ряд ограничений в своей применимости, но тем не менее должны быть максимально просты, быстры и достоверны.

Методы коррозионного мониторинга можно подразделить на четыре основные группы:

- диагностические, включающие определение коррозионного износа металла трубопровода общепринятыми методами диагностических обследований; имея большее применение в вопросах механической целостности, они могут быть успешно использованы, как инструмент мониторинга скорости коррозии, а в некоторых моментах могут являться единственным доступным инструментом для применения (методы неразрушающего контроля);

- методы измерения скорости коррозии сталей и ее изменений во времени, основанные на показаниях датчиков, размещенных в среде, движущейся по трубопроводу: датчики электрического сопротивления (ER- датчики), датчики линейного поляризационного сопротивления (LPR датчики), гравиметрические купоны (образцы-свидетели);

- оценка технологических и физико-химических параметров среды, характеризующих ее коррозионную активность; динамика изменений этих характеристик во времени;

- анализ статистики отказов оборудования с целью выявления участков с максимальными рисками аварий и наиболее значимых факторов, сказывающихся на аварийности трубопроводов.

Оба датчика измерения скорости коррозии (LPR и ER), также, как и гравиметрические образцы-купоны,

применяются не только при коррозионном мониторинге, но и при лабораторном подборе ингибиторов коррозии.

Многообразие факторов, влияющих на развитие коррозии, не позволяет рассчитывать на существование какого-то единственного универсального метода, применяя который мог бы дать прогноз целостности трубопровода или оборудования и оценить эффективность проводимых мероприятий. Взаимосвязь диагностических методов с измерениями скорости коррозии и технологических параметров среды до недавнего времени не полностью оценивалась и принималась во внимание.

Наиболее часто применяемыми параметрами прямой оценки коррозии при ингибировании являются: скорость коррозии; расход подаваемого ингибитора, потери технологических свойств оборудования и конструкционных материалов. Эффективность ингибирования не поддается прямому измерению, но она может быть рассчитана из прямых измерений толщины стенки трубопровода или оборудования и скорости коррозии до ингибирования и после его применения. При этом скорость коррозии как индикатор эффективности ингибирования является реактивным параметром, т.е. его значение показывает реакцию металла на применяемое ингибирование.

По отношению к контролю технологии ингибирования скорость коррозии является основным параметром. Измеряемый рост скорости коррозии может являться свидетельством нарушения технологии ингибирования (смена ингибитора, увеличение дозировки, увеличение частоты обработок, изменение точек закачки). Если такое нарушение действительно выявляется, то технология может быть своевременно откорректирована. Это позволяет практически управлять эффективностью ингибирования.

Ингибиторы коррозии (ИК) должны обладать определенным пленкообразующим эффектом. На этом основан механизм ингибиторной защиты: адсорбция и создание ингибиторной пленки на металле для изолирования от агрессивного действия коррозионных компонентов среды. Возможность замедления скорости коррозии путем нанесения выбранных ИК в виде пленки из их растворов исследовали при проведении гравиметрических испытаний различной продолжительности [1-3]. В качестве критерия эффективности принято снижение скорости коррозии в присутствии ингибитора менее 0,1 мм/год [4, 5]. Скорость коррозии определяли в модели водной фазы (общая минерализация ~1 г/л), состав которой рассчитывали, используя подход, изложенный в [6], и водноуглеродородной среде (в качестве углеводородной фазы - уайт-спирит) при непрерывном перемешивании коррозионной среды. Выбор данного вида испытаний, кроме того, обусловлен необходимостью учета гидродинамического фактора, способного, наряду с другими факторами, оказывать влияние на устойчивость сформированных ингибиторных

пленок.

В данных испытаниях использовали как статические, так и динамические методы тестирования, которые характерны для эксплуатационных условий объектов добычи. Статические условия возникают в застойных (тупиковых) зонах трубопроводной системы или в местах сужений или выступов. Динамический фактор характерен при движении среды на большей части равномерно расположенных трубопроводов.

По результатам испытания на агрессивность среды были рассчитаны скорости коррозии, которые представлены на рисунке 1. Из рисунка 1 видно, что значения полученные при динамических условиях, превышают значения статических до 2 раз, это свидетельствует о том, что при динамических условиях происходит постоянный унос осадка которая образуется на поверхности трубы за счет коррозионного процесса.

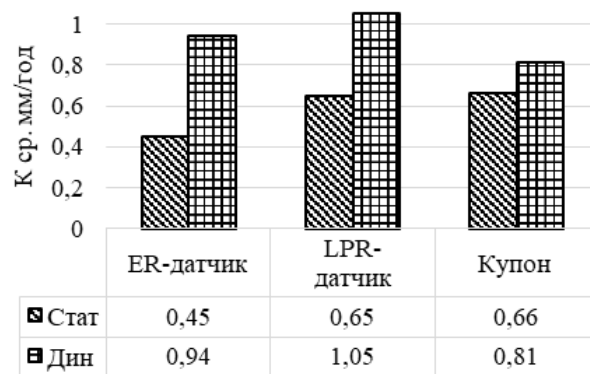


Рисунок 1. Скорость коррозии стали при статических и динамических условиях.

Оба датчика измерения скорости коррозии (LPR и ER) показывают близкие значения с гравиметрическим купоном, который является эталонным показателем потери металла в среде. Для оценки пленкообразующих свойств в водной фазе (десорбции ингибиторной пленки) и продолжительности защитного действия ингибиторов использовали в наибольшей степени подходит и нашел наибольшее применение метод поляризационного сопротивления (LPR-датчик), который и был использован в последующих исследованиях наряду с купонами потери веса. Видно (рис. 1), что агрессивность среды усиливается в динамических условиях. На рисунке 2 и 3 представлены результаты испытаний 3-х ингибиторов коррозии, которые были получены при помощи LPR-датчика и купонов (образцов-свидетелей) в динамических условиях. Ингибиторы испытывали путем предварительного нанесения на поверхность стали из 40% растворов в спирте с последующей просушкой на воздухе при стандартных условиях.

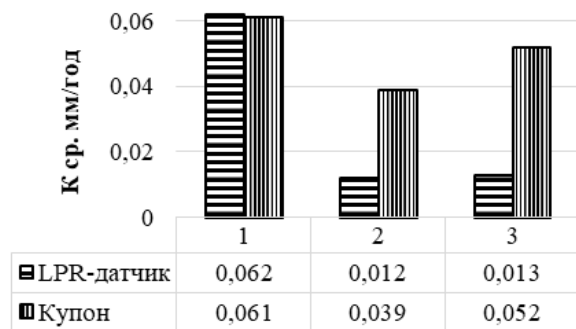


Рисунок 2. Скорость коррозии стали в динамических условиях после испытаний в водноуглекислотной среде ингибиторов (1, 2, 3 - марки ингибиторов).

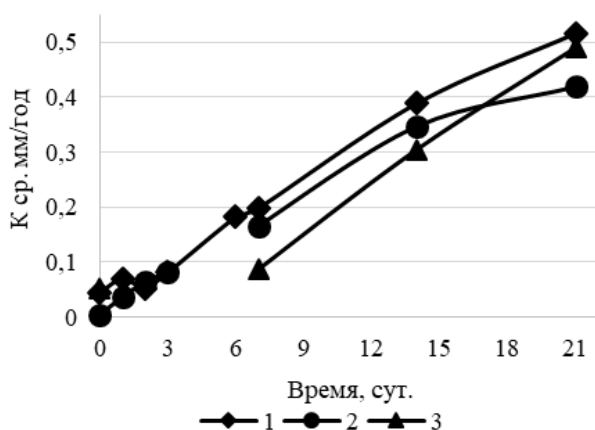


Рисунок 3. Скорость коррозии (LPR-датчик) стали, обработанной разными ингибиторами (1, 2, 3 - марки ингибиторов), в водной среде.

По полученным данным (рис. 2) можно сказать, что все испытуемые ингибиторы достаточно хорошо защищают, скорость коррозии после испытаний не превышает 0,1 мм/год. При испытаниях ингибиторов значения скорости коррозии, полученные двумя различными методами, сопоставимы между собой. Это связано с тем что, смыв пленки ингибитора в водноуглекислотной среде происходит примерно одинаково. Из испытаний методом поляризационного

сопротивления (рис. 3), где средой является чисто водная среда, видно, что у образцов ингибитора коррозии происходит со временем снижение пленкообразующих свойств, удаление ингибиторной пленки и повышение скорости коррозии.

Испытания ингибитора коррозии, предназначенного для защиты внутренней поверхности промышленных трубопроводов должны носить комплексный характер, включая пленкообразующие свойства реагента. В процессе эксплуатации объекта добычи и применения ингибитора коррозии следует проводить постоянный мониторинг сред и поверхности трубопровода.

Список литературы

- ГОСТ Р 9.905-2007. «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования».
- СТО Газпром 9.3-007-2010. «Защита от коррозии. Методика лабораторных испытаний ингибиторов коррозии для оборудования добычи, транспортировки и переработки коррозионно-активного газа».
- Стрельникова. К.О., Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н., Томский И.С., Федотова А.И. Определение защитного последствие ингибиторов коррозии в присутствии агрессивного диоксида углерода на газовых месторождениях // Коррозия: материалы, защита. - 2020. - № 11. - С. 29-37.
- ГОСТ 9.502-82. «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний».
- СТО Газпром 9.3-011-2011. «Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии промышленных объектов и трубопроводов. Основные требования».
- Федотова А.И., Вагапов Р.К., Запевалов Д.П., Стрельникова К.О. Методический подход к выбору водных сред газовых месторождений в условиях присутствия CO_2 для оценки их коррозионной агрессивности // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2018. - № 4. - С. 59-65.

УДК 620.197.3

Цветкова И.В., Лучкин А.Ю.

КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ НА ОСНОВЕ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Цветкова Ирина Владимировна, техник лаборатории окисления и пассивации металлов и сплавов.Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
zvetkova338@gmail.com**Лучкин Андрей Юрьевич**, с.н.с. окисления и пассивации металлов и сплавов.Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
skay54@yandex.ru

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

В данной работе исследовано влияние пленок лауриновой кислоты, а также ее солей, сформированных в процессе камерной обработки на коррозионные и электрохимические свойства стали Ст3. Показано, что смесевые ингибиторы более эффективны по сравнению с индивидуальными соединениями. Эллипсометрические исследования показали, что толщины пленок КИН не превышают 10 нм. Наиболее эффективны пленки, сформированные в парах трехкомпонентных ингибиторов.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, атмосферная коррозия, камерный ингибиторы, временная защита.

CHAMBER INHIBITORS BASED ON LAURIC ACID TO PROTECT STEEL FROM ATMOSPHERIC CORROSION.

Zvetkova I.V., Luchkin A.Yu.

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

In this paper, the influence of lauric acid films and its salts formed during chamber processing on the corrosion and electrochemical properties of steel St3 is investigated. It has been shown that mixed inhibitors are more effective than individual compounds. Ellipsometric studies have shown that the thickness of the KIN films does not exceed 10 nm. The most effective films are formed in pairs of three-component inhibitors.

Key words: low-carbon steel, atmospheric corrosion, chamber inhibitors, temporary protection.

Производство сложных металлических изделий – процесс, как правило, состоящий из большого количества промежуточных операций. Часто он не непрерывен и подразумевает межоперационное хранение металлических полуфабрикатов [1, 2]. Такое хранение требует специальных мер по защите металлов от коррозии. Согласно рекомендациям [3], хранение изделий при интервале между производственными операциями более 4 - 6 ч после механической обработки уже требует использования средств временной защиты от коррозии. Использование парофазных ингибиторов коррозии – активно применяемый метод временной защиты металлов и сплавов. Камерная пассивация – новый и активно развивающийся способ временной защиты металлов и сплавов, который заключается в кратковременной обработке металлических изделий парами малолетучих при н.у. соединений в герметичном объеме при повышенной температуре [4]. При этом на поверхности формируются наноразмерные защитные слои, эффективно защищающие металл от атмосферной коррозии.

В настоящей работе исследовано коррозионное и электрохимическое поведение стали, обработанной камерным способом парами лауриновой кислоты (ЛК), уротропина (Ур), а также их смесью. Созданы и исследованы трехкомпонентные КИН на основе ЛК. В качестве 3-го компонента апробированы 1,2,3-1Н-бензотриазол (БТА) и его производные: толитриазол (ТТА), 5-хлор-1,2,3-1Н-бензотриазол (ХБТА).

Комплексом коррозионных и электрохимических методов показано, что часовая обработка стальных образцов при 120°C в парах КИН увеличивает коррозионную стойкость металла. Среди индивидуальных компонентов наибольший защитный эффект проявляет ЛК: она обеспечивает время полной защиты стали в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги больше в 144 раза по сравнению с необработанным металлом. Ур, БТА и его производные существенно уступают ЛК в качестве КИН (Рис. 1).

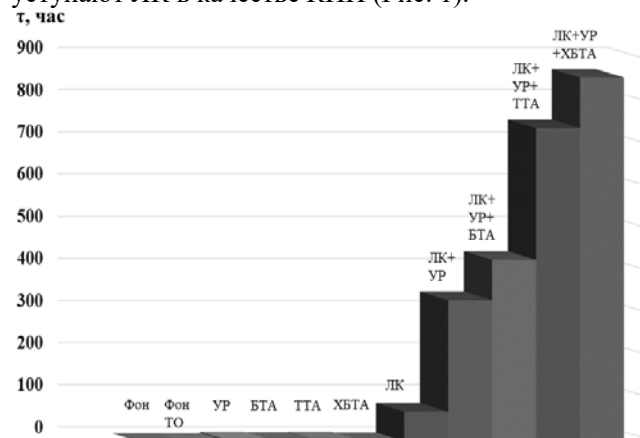


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний стальных образцов до и после КО без и в присутствии КИН при 120°C в течение 1ч.

Результаты коррозионных испытаний подтверждаются результатами электрохимических исследований.

Смесь ЛК и Ур намного эффективнее индивидуальных компонентов. Так, она превосходила ЛК в коррозионных испытаниях в 4,66 раза. Тройные смеси еще более эффективны, причем их защитное действие увеличивается с ростом температуры плавления триазолов, входящих в состав композиции, а также с ростом кислотных свойств триазолов: ЛК-Ур-БТА < ЛК-Ур-ТТА < ЛК-Ур-ХБТА.

Максимальное защитное последствие на стали Ст3 проявляла пленка смесового КИН ЛК-Ур-ХБТА, обеспечивающая 36 суток полной защиты металла при коррозионных испытаниях. При этом эллипсометрические измерения показали, что толщины пленок не превышают 10 нм.

Натурные испытания показали отсутствие коррозионных поражений после 7 месяцев

экспозиции на московской коррозионной станции в условиях городской атмосферы.

Список литературы

1. М.Н. Кондратьева, Е.В. Баландина Экономика и организация производства, УлГТ, 2013, 98 с.

2. Анализ хозяйственной деятельности в промышленности / Под ред. В.И. Стражева, Минск, Высшая школа, 2008, 527 с.

3. ГОСТ Р 9.518. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Межоперационная противокоррозионная защита. Общие требования.

4. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии // Практика противокоррозионной защиты, 2017, №4, с.7-12

УДК620.193:621.892

Цыганкова Л.Е., Урядникова М.Н., Родионова Л.Д., Шель Н.В

ЗАЩИТА СТАЛИ СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В ХЛОРИДНОЙ СРЕДЕ

Цыганкова Людмила Евгеньевна, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии,
e-mail: vits21@mail.ru;

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия
392000, Тамбов, ул. Интернациональная, 33

Урядникова Марина Николаевна, к.х.н., доцент кафедры химии;

Родионова Людмила Дмитриевна, студент 2 курса магистратуры института естествознания;

Шель Наталья Владимировна, д.х.н., профессор кафедры "Химия и химические технологии", Тамбовский государственный технический университет

В настоящей работе исследована защита углеродистой стали супергидрофобным покрытием на основе фтороксисилана в растворе NaCl (50 г/л) + 400 мг/л NH₄OH, имитирующем жесткие атмосферные условия при наличии в воздухе аммиака. Показано, что наличие гидроксида аммония повышает защитную эффективность покрытия по сравнению с чисто хлоридной средой.

Ключевые слова: углеродистая сталь, коррозия, защита, супергидрофобное покрытие

PROTECTION OF STEEL WITH A SUPERHYDROPHOBIC COATING IN A CHLORIDE ENVIRONMENT

Tsygankova L.E., Uryadnikova M.N., Rodionova L.D., Shel N.V.*

G.R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia

*Tambov State Technical University, Tambov, Russia

In this work, we investigated the protection of carbon steel by a superhydrophobic coating based on fluoroxyasilane in a solution of NaCl (50 g/L) + 400 mg/L NH₄OH, which simulates harsh atmospheric conditions in the presence of ammonia in the air. It is shown that the presence of ammonium hydroxide increases the protective efficiency of the coating in comparison with a purely chloride medium.

Key words: carbon steel, corrosion, protection, superhydrophobic coating

Введение

Атмосферная коррозия металлов и сплавов часто протекает при наличии в атмосферном воздухе агрессивных компонентов, являющихся стимуляторами коррозии (помимо кислорода), в качестве которых могут выступать, в частности, SO₂, H₂S, CO₂ и NH₃. Они могут присутствовать в атмосфере вследствие, например, технологических процессов переработки сульфидов металлов (SO₂ и H₂S), работы животноводческих комплексов (NH₃, CO₂ и H₂S) и др. Это приводит к высокой коррозионной агрессивности воздушной среды, особенно в условиях относительной влажности воздуха, близкой к 100%. Для защиты металлов от атмосферной коррозии используются разнообразные покрытия: металлические, полимерные, лакокрасочные, битумные, на масляной основе и др. Последние два десятилетия за рубежом и в России интенсивно проводятся исследования антикоррозионных защитных свойств гидрофобных и супергидрофобных покрытий, характеризующихся краевым углом смачивания $\geq 150^\circ$ [1-2]. Особенно большое внимание уделяется нанесению защитных пленок супергидрофобизаторов, позволяющих увеличить контактный угол до $165 - 171^\circ$. Один из основных механизмов защитного действия таких покрытий в условиях электрохимической коррозии связан с тем, что они предотвращают подвод к поверхности металла молекул воды, присутствие

которых необходимо для протекания парциальных электродных реакций. Для формирования супергидрофобных покрытий на металлах необходимо создание многомодальной шероховатости поверхности с последующим нанесением гидрофобных материалов с низкой поверхностной энергией. В качестве гидрофобных материалов используются фтороксисиланы, фторуглероды, органические кислоты и амины с длинной углеводородной цепью и др.

Целью данной работы является оценка защитной эффективности супергидрофобных покрытий на основе фтороксисилана на углеродистой стали в хлоридной среде, содержащей гидроксид аммония, имитирующей атмосферные условия со 100%-ой влажностью и присутствием аммиака.

Методика эксперимента

Использованы образцы углеродистой стали Ст3 состава, масс. %: С – 0,20; Mn – 0,50; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,31; Ni – 0,23; Cu – 0,21; Fe – остальное. Супергидрофобные покрытия на основе гидрофобизатора CF₃(CF₂)₆(CH₂)O(CH₂)₂C(OCH₃)₃ были нанесены в лаборатории поверхностных сил ИФХЭ РАН на образцы стали Ст3, впрессованные во фторопластовую оправу, с площадью рабочей поверхности, близкой к 0,5 см² по методике, описанной в [3]. Угол смачивания на полученных супергидрофобных покрытиях составлял $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания $3 \pm 1^\circ$.

Исследования проводились путем измерения поляризационных потенциодинамических кривых (скорость наложения потенциала 0,66 мВ/с) на электродах без покрытия и с супергидрофобным покрытием в среде NaCl (50 г/л) в отсутствие и в присутствии 400 мг/л NH₄OH. Измерения проводились через 15 мин после погружения в раствор и каждые сутки через 24-168 час, не извлекая из раствора. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш. Противозлектрод – гладкая платина. Хлоридная среда соответствует наиболее жестким условиям атмосферной коррозии (ГОСТ 9.042-75). Скорость коррозии ($i_{кор}$) рассчитывали путем экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии. Защитный эффект гидрофобного покрытия рассчитывался по формуле

$$Z, \% = 100(i_{кор,0} - i_{кор,покр}) / i_{кор,0}$$

Экспериментальные результаты и обсуждение

Сталь с супергидрофобным покрытием как в среде с NH₄OH, так и в его отсутствие,

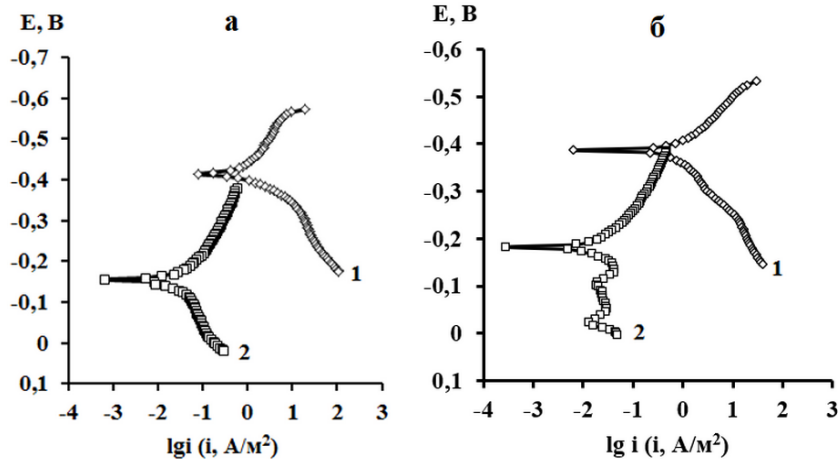


Рис. 1. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (1) и с супергидрофобным покрытием (2) после выдержки в течение 0,25 ч в растворах NaCl (а) и NaCl + NH₄OH (б)

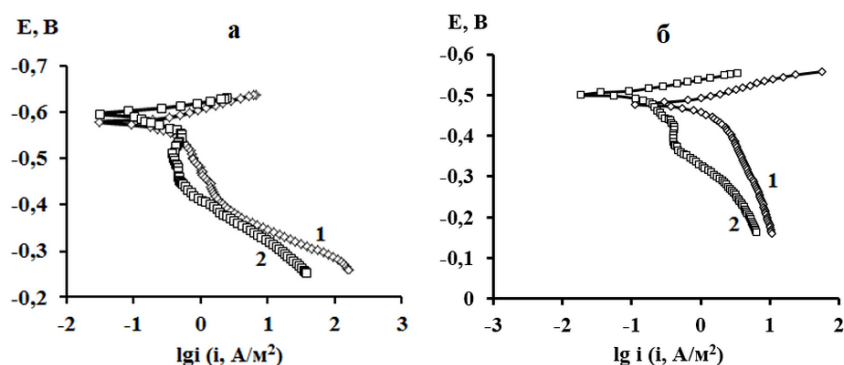


Рис. 2. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (1) и с супергидрофобным покрытием (2) после выдержки в растворах NaCl в течение 72 ч (а) и NaCl + NH₄OH в течение 168 час (б).

Соответственно защитный эффект ($Z, \%$) гидрофобного покрытия в хлоридной среде исчезает через 72 часа, а в среде с NH₄OH даже через 168 час величина Z составляет 80% (таблица 2). В отсутствие NH₄OH уже через 48 час и, тем более, при более длительной экспозиции анодный процесс на

характеризуется значительно большей величиной потенциала коррозии ($E_{кор}$) после 0,25 ч экспозиции, чем в отсутствие покрытия (Рис. 1). В первом случае он на 0,2 В больше, во втором - на 0,27 В. В обоих случаях у электрода с покрытием заторможен анодный процесс по сравнению с незащищенным электродом.

Ток коррозии на гидрофобном электроде в присутствии NH₄OH в 50 раз, а в его отсутствие - в 68 раз меньше, чем на электроде без покрытия. Во времени потенциалы коррозии электродов смещаются в отрицательную сторону и сближаются у электродов с покрытием и без него. В чисто хлоридной среде через 72 ч величины $i_{кор}$ электродов с покрытием и без покрытия практически одинаковы (Рис. 2а), а в присутствии NH₄OH для электрода с покрытием в 7 раз меньше. С дальнейшим увеличением времени экспозиции $i_{кор}$ гидрофобного электрода в хлоридном растворе становится даже выше, чем незащищенного (таблица 1), а в присутствии аммиака даже через 168 час скорость коррозии гидрофобного электрода в 5 раз меньше (Рис. 2б).

гидрофобном электроде облегчен по сравнению с электродом без покрытия. В присутствии NH₄OH электрод с супергидрофобным покрытием в течение всего времени экспозиции характеризуется заторможенностью анодного процесса по сравнению с незащищенным электродом (Рис. 2б).

Таблица 1. Кинетические параметры Ст3 электрода с супергидрофобным покрытием и без него и защитный эффект покрытия (Z, %) в среде 50 г/л NaCl.

Параметр Время, ч	Без покрытия				С покрытием			
	b_a , В	b_k , В	$i_{кор}$, А/м ²	-E _{кор} , В	b_a , В	b_k , В	$i_{кор}$, А/м ² / Z, %	-E _{кор} , В
0,25	0,038	0,075	0,411	0,41	0,042	0,073	0,006/98	0,145
24	0,044	0,031	0,164	0,57	0,038	0,079	0,012/93	0,481
48	0,058	0,034	0,123	0,58	0,032	0,023	0,056/54	0,594
72	0,042	0,039	0,139	0,57	0,037	0,017	0,139/0	0,611
96	0,036	0,027	0,113	0,58	0,054	0,015	0,378/C*	0,628

*C- стимулирование

Таблица 2. Кинетические параметры Ст3 электрода с супергидрофобным покрытием и без него и защитный эффект покрытия (Z, %) в среде 50 г/л NaCl + 400 мг/л NH₄OH

Параметр Время, ч	Без покрытия/				С покрытием			
	b_a , В	b_k , В	$i_{кор}$, А/м ²	-E _{кор} , В	b_a , В	b_k , В	$i_{кор}$, А/м ² / Z, %	-E _{кор} , В
0,25	0,032	0,100	0,20	0,386	0,029	0,100	0,004/98	0,181
24	0,030	0,020	0,22	0,475	0,050	0,020	0,100/74	0,480
48	0,035	0,020	0,34	0,477	0,045	0,020	0,047/86	0,475
72	0,030	0,035	0,25	0,481	0,040	0,035	0,034/86	0,455
96	0,029	0,024	0,24	0,487	0,030	0,033	0,048/80	0,481
168	0,034	0,024	0,25	0,481	0,030	0,024	0,050/80	0,505

Из рисунков и таблиц следует, что тафелевские коэффициенты наклона анодных поляризационных кривых b_a мало изменяются с увеличением времени экспозиции электродов в растворе и близки для электродов с покрытием и без него. Для катодных же кривых величины b_k резко снижаются после суточной экспозиции и сохраняют низкое значение в течение всего последующего периода для обоих типов электродов. Возможность измерения поляризационных кривых на металлах с супергидрофобным покрытием свидетельствует, что контакт металлической поверхности с раствором электролита полностью не исключен. В связи с этим в ряде исследований утверждается, что гидрофобные и супергидрофобные поверхностные пленки не являются сплошными и суммарная доля смоченной поверхности может достигать 10%. Именно в этих местах и возникает двойной электрический слой на границе металл/раствор, ответственный за протекание электрохимической коррозии. Видимо, в хлоридной среде агрессивные хлор-ионы способствуют увеличению смоченных участков, развитию коррозионного процесса и быстрой деградации защитных свойств супергидрофобного покрытия. Присутствие гидроксида аммония в хлоридном растворе снижает его агрессивность по отношению к электроду с супергидрофобным покрытием. Можно полагать, что в отсутствие хлорида натрия в растворе и при наличии только гидроксида аммония в пленке влаги на поверхности супергидрофобное покрытие на стали будет характеризоваться достаточно высокой защитной эффективностью в течение длительного времени.

Заключение

Присутствие гидроксида аммония в хлоридном растворе способствует более высокой защитной эффективности супергидрофобного покрытия на стальном электроде, которая достигает 80% после 168 часов экспозиции, по сравнению с чисто хлоридной средой, где защитный эффект покрытия исчезает через 72 часа.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории поверхностных сил ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН академику РАН Людмиле Борисовне Бойнович и заведующему лабораторией д.ф.-мат. наук Александру Михайловичу Емельяненко за помощь в нанесении супергидрофобного агента на поверхность стали.

Список литературы

1. J.T. Simpson, S. R. Hunter and T. Aytug. Superhydrophobic materials and coatings: a review// Rep. Prog. Phys. 2015. V.78. P. 086501. doi:10.1088/0034-4885/78/8/086501.
2. E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review// Surface & Coatings Technology. 2018. V. 341. P. 40–56. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053.
3. Вигдорович В.И. †, Цыганкова Л.Е., Урядникова М.Н. Электрохимическое исследование защиты углеродистой стали супергидрофобным покрытием в условиях 100%-ой влажности и наличия в воздухе стимуляторов коррозии // Практика противокоррозионной защиты. 2020. Т. 25, № 3. С. 17–26. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-2.

УДК 620.197

Кузенков Ю.А., Олейник С.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

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

Олейник Сергей Валентинович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах

Email: kuzenkovipc@rambler.ru

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

Легирование литием снижает удельный вес алюминиевых сплавов и повышает их удельную прочность, поэтому применение литийсодержащих сплавов позволяет улучшить эксплуатационные характеристики изготовленных из них конструкций и приборов. В работе были исследованы бесхроматные конверсионные покрытия для защиты сплавов 1441 и 1424. Показано, что наполнение конверсионных покрытий ингибиторами коррозии позволяет эффективно защищать эти сплавы в условиях городской атмосферы в течение 2 и более лет.

Ключевые слова: литийсодержащие алюминиевые сплавы, ингибиторы коррозии, бесхроматные конверсионные покрытия, натурные коррозионные испытания.

STUDY OF PROTECTIVE PROPERTIES OF CHROMATE-FREE CONVERSION COATINGS ON LITHIUM-CONTAINING ALUMINUM ALLOYS

Kuzenkov Y.A., Oleynik S.V.

Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences

Alloying with lithium reduces the specific gravity of aluminum alloys and increases their specific strength; therefore, the use of lithium-containing alloys makes it possible to improve the performance characteristics of structures and devices made from them. Chromate-free conversion coatings for the protection of alloys 1441 and 1424 were studied. It is shown that conversion coatings with corrosion inhibitors can effectively protect these alloys in an urban atmosphere for 2 or more years.

Key words: lithium-containing aluminum alloys, corrosion inhibitors, chromate-free conversion coatings, atmospheric corrosion tests.

Сплавы системы Al-Mg-Li высоко ценятся в промышленности и авиастроении благодаря сочетанию высокого модуля упругости и пониженной плотности. Однако этот сплав также как и многие обладает невысокой стойкостью к питтинговой коррозии. Для формирования защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах длительное время использовались хроматсодержащие конвертирующие составы. Однако сейчас их применение ограничено по экологическим соображениям. Многие обработки, основанные на бесхроматных конверсионных покрытиях, были уже исследованы и даже применялись в промышленности. Тем не менее, ни одна из них не обеспечивает достаточной коррозионной защиты алюминиевых сплавов, соответствующей строгим авиационным требованиям [1, 2], и не может полноценно заменить конверсионные покрытия на основе шестивалентного хрома. Ранее показана возможность получения защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах систем Al-Mg, Al-Mg-Cu и Al-Mg-Cu-Zn в щелочных растворах типа ИФХАНАЛ, модифицированных различными комплексообразующими агентами [3, 4]. В связи с этим, в настоящей работе были исследованы модификации конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 с добавками комплексообразующих агентов с целью усиления защитных свойств конверсионных

покрытий на сплавах системы Al-Mg-Li 1424 и 1441 и проведены натурные испытания таких покрытий.

При оксидировании в течение 50 минут образцов сплава 1424 в исследуемых конвертирующих составах образовались хорошо сцепленные с подложкой конверсионные покрытия, толщиной от 2.1 до 6.5 мкм. Анодные поляризационные кривые для полученных конверсионных покрытий на сплаве 1424 в хлоридсодержащем боратном буферном растворе без наполнения имеют сходный вид: потенциал питтингообразования равен 0.05В и смещён на 0.5В в положительную сторону, относительно образца без покрытия. Область пассивного состояния для таких покрытий составила 0.6В. Данные рентгеноспектрального микроанализа показывают, что полученные конверсионные покрытия на сплаве 1424 представляют собой сложную гетерооксидную структуру. Они состоят из оксидов Al, Mg, Si и Zn.

Наполнение полученных конверсионных покрытий в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25 способствует усилению их защитных свойств в хлоридсодержащих средах (рис. 1). По сравнению с немодифицированным покрытием слабее наполняются в растворе ингибитора коррозии покрытия, полученные в растворах ИФХАНАЛ 3 + бензотриазол (БТА) и ИФХАНАЛ 3 + нитрилотриуксусная кислота (НТУ). Потенциал питтингообразования для них смещён на 0,3В и на

0,1В в отрицательную сторону относительно потенциала питтингообразования для немодифицированного покрытия. После наполнения лучше проявляют себя покрытия, полученные в растворах с добавлением Трилона-Б. Наибольший эффект наполнение даёт в случае покрытия, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3+Трилон-Б+БТА. Область пассивного состояния для него составила около 1,7В, а потенциал питтингообразования равен 1.1В.

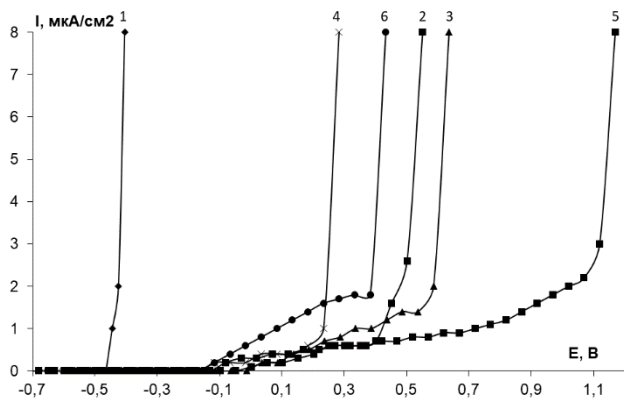


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава 1424 в боратном буферном растворе, содержащем 0.01М NaCl (рН 7.4), с покрытиями, с последующим наполнением в растворе ингибитора ИФХАН-25, полученные в следующих растворах: 1-Без покрытия, 2 - ИФХАНАЛ-3, 3 - ИФХАНАЛ-3+Трилон-Б, 4 - ИФХАНАЛ-3+БТА, 5 - ИФХАНАЛ-3+ Трилон-Б + БТА, 6 - ИФХАНАЛ-3+НТУ.

При оксидировании образцов алюминиевого сплава 1441 в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 и его модификациях на их поверхности образуются конверсионные покрытия толщиной 4-5 мкм. Они также представляют собой сложную гетерогенную структуру из оксидов алюминия, магния, кремния и меди. Существенно повысить защитные свойства таких покрытий можно с помощью наполнения их в растворе ингибитора коррозии ИФХАН-25 с добавлением бензотриазола. По данным поляризационных измерений (рис. 2), наилучшие защитные свойства имеют наполненное немодифицированное покрытие, для которого потенциал питтингообразования смещается в положительную сторону до значения +1,9В, и наполненное покрытие, полученное в конвертирующем составе с добавлением БТА. Для такого покрытия потенциал пробоя смещается в положительную сторону до значения 2,8В.

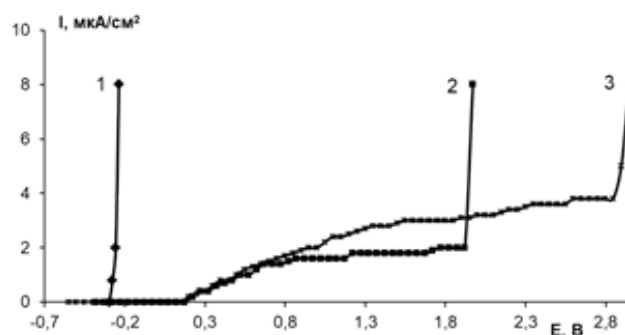


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые сплава 1441 в боратном буферном растворе, содержащем 0.01М NaCl (рН 7.4), без покрытия (1) и с покрытиями, полученными в растворах: 2 – ИФХАНАЛ-3 с наполнением в ИФХАН-25 с БТА, 3 – ИФХАНАЛ-3 с добавлением БТА и последующим наполнением в ИФХАН-25 с БТА.

Согласно данным натуральных коррозионных испытаний, в течение двух лет на образцах алюминиевых сплавов 1441 и 1424 без покрытия образовались многочисленные точечные коррозионные поражения. Первые питтинги образовались на поверхности образцов после 6 месяцев испытаний, а в последующие 6 месяцев питтинги равномерно заняли всю поверхность образцов. В течение 2 лет натуральных испытаний на поверхности образцов с немодифицированным наполненным покрытием ИФХАНАЛ-3 и покрытием, полученным в растворе с добавлением БТА, коррозионных поражений обнаружено не было. Однако следует отметить набухание конверсионного покрытия с течением времени. Первые признаки набухания покрытий начали наблюдаться спустя 1 год после начала проведения натуральных испытаний. Тем не менее, это не привело к отслаиванию покрытий или началу образования коррозионных поражений.

Список литературы

1. R.A. Lane, C. Fink, C. Grethlein, Analysis of alternatives to hexavalent chromium: a program management guide to minimize CrVI use, АММТИАС, АММТ-39 (2012)
2. А.М. Pereira, G. Pimenta, B.D. Dunn, Assessment of Chemical Conversion Coatings for the Protection of Aluminum Alloys. A Comparison of Alodine 1200 with Chromium-free Conversion Coatings, ESA STM-276 (2008).
3. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Корякин А. С. Влияние модифицирующих добавок на защитные свойства конверсионных покрытия ИФХАНАЛ-3 на алюминиевом сплаве Д16. // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 8, с. 42-45.
4. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Казанский Л. П. Защитные субмикронные покрытия на сплаве АМГ-3 // Коррозия: материалы, защита. 2015, №12, с. 26-30.

УДК 620.197.3

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

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МГ90 ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Минькин Михаил Сергеевич, студент РХТУ им. Д.И. Менделеева

Лучкина Виктория Александровна, м.н.с. лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

masildik@mail.ru

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

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

В настоящей работе исследовано влияние предварительной подготовки поверхности на водоотталкивающие свойства покрытий олеиновой, стеариновой и октадецилфосфоновой кислот. Показано, что применение лазерного текстурирования является оптимальным методом формирования полимодальной шероховатости. Подобранные необходимые параметры маркировщика можно достичь супергидрофобного состояния даже с олеиновой кислотой. Среди исследованных кислот наиболее эффективным гидрофобизирующим агентом и пассиватором является октадецилфосфоновая кислота.

Ключевые слова: магний, коррозия, супергидрофобные покрытия, алкилкарбоновые и алкилфосфоновая кислоты.

THE HYDROFOBIZATION OF ALLOY MG90 SURFACE FOR ITS PROTECTION AGAINST CORROSION

Min'kin M.S.¹, Luchkina V.A.,² Kuznetsov Yu.I.²

1 - D.I. Mendeleev Russian Chemical Nechnologic University

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

In the present work, the influence of preliminary surface preparation on the water-repellent properties of coatings of oleic, stearic and octadecylphosphonic acids has been investigated. It is shown that the use of laser texturing is the optimal method for the formation of polymodal roughness. Having selected the necessary parameters of the marker, it is possible to achieve a superhydrophobic state even with oleic acid. Among the studied acids, the most effective hydrophobizing agent and passivator is octadecylphosphonic acid.

Key words: magnesium, corrosion, superhydrophobic coatings, alkylcarboxylic and alkylphosphonic acids.

Создание супергидрофобных (СГФ) покрытий на поверхности сплавов Mg - является перспективным и экологически безопасным методом защиты их от атмосферной коррозии. В литературе описано множество подходов в формировании СГФ покрытий. Большинство из них состоит из двух этапов, где на первом формируют полимодальную шероховатость поверхности, а на втором проводят модификацию в растворах гидрофобизаторов [1-4]. Самые распространённые методы формирования шероховатости – это травление [1], нанесение металлических [2,3] и МДО [4] покрытий и т.д. В последние годы набирает популярность применение лазерного текстурирования для формирования полимодальной шероховатости [5,6]. Кроме того, использование лазерной обработки на сплавах Mg позволяет изменить их физико-химических свойства и повысить прочность, а в ряде случаев и коррозионную стойкость [5,7]. Поверхность непосредственно после лазерного текстурирования является супергидрофильной и требует дополнительной модификации в виде термообработки или нанесения гидрофобизирующего агента (ГФА) [5,6].

В качестве ГФА в настоящей работе использованы олеиновая (ОЛК), стеариновая (СК) и октадецилфосфоновая (ОДФК) кислоты. Концентрация растворов ОЛК и СК составляла 10 ммоль/л. Для модификации сплава Mg90 ОДФК как и для Al [8] использовали ее 1 ммоль/л в этаноле. Все исследования проводили на пластинах Mg90 (Mg – 99.9%, Fe – до 0.04%, Mn – до 0.03%, Al – до 0.02%, Ni – до 0.001%, Cu – до 0.004%, Si – до 0.009%, Cl – до 0.005%).

С целью формирования полимодальной шероховатости в настоящей работе было использовано 3 типа предварительной обработки образцов.

Для первой группы образцов не предусматривалось каких-либо специфических способов создания шероховатости на поверхности Mg. Пластины Mg90 просто зачищались, на наждачной бумаге и обезжиривались ацетоном.

На второй группе образцов создавали полимодальную поверхность путем травления. С этой целью зачищенные и обезжиренные ацетоном и в щелочном растворе пластины Mg90 травил в течение 10 минут в 30 мл/л растворе HNO₃. Для приготовления раствора использовали кислоту марки

ХЧ. После травления образцы промывались дистиллированной водой, и в течение 30 мин сушились при температуре 65°C. Убыль массы образцов Mg90 в результате травления составляла 7,7 ± 0,7 мг/см².

Третью группу подвергли лазерному текстурированию с помощью лазерного маркировщика ХМ-30 при параметрах, соответствующих одному из трех вариантов табл. 1. Частицы магния, плохо сцепленные с поверхностью, удаляли промывкой образцов в ИПС (10-мин).

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

Вариант обработки	Параметры лазерного текстурирования					
	Скорость сканирования, мм/с	Мощность излучения, Вт	Частота излучения, кГц	Диаметр луча, мм	Расстояние между линиями, мм	Количество проходов
1	400	30	20	0,05	0,01	4
2	100	30	20	0,05	0,01	4
3	100	50	20	0,05	0,01	4

Подготовленные вышеописанными способами поверхности модифицировали в течение 60 мин в этанольных растворах 10 мМ ОлК, 10 мМ СК или 1 мМ ОДФК, после чего сушили 30 мин при 65 °С. Для того чтобы дать поверхности остыть образцы выдерживали 30 мин на воздухе, затем проводили измерения краевого угла или коррозионные испытания.

Измерения краевого угла смачивания (θ) или коррозионные испытания фоновых образцов проводились спустя 30 мин выдержки на воздухе после соответствующего типа подготовки поверхности.

Профилометрические измерения показали, что высота неровностей (h_n) на образцах Mg90 после зачистки наждачной бумагой составляет 1,99 мкм. При отсутствии модификации в растворах кислот поверхность является гидрофильной и $\theta = 68^\circ$. После обработки таких образцов в растворе 10 мМ ОлК поверхность остается гидрофильной ($\theta = 62^\circ$). Как и ожидалось, модификация в растворах 10 мМ СК или 1 мМ ОДФК позволяет достичь только гидрофобного состояния ($\theta = 100$ и 113° , соответственно), поскольку шлифовка наждачной бумагой не обеспечивает необходимой полимодалной шероховатости.

В результате 10 мин травления Mg в растворе азотной кислоты, на поверхности пластин образуются узоры, подобные морозным узорам, формирующимся на поверхности оконных стекол. Такая предварительная обработка позволяет получить шероховатость со средним значением $h_n = 3,41$ мкм. В отсутствие ГФА на образцах угол $\theta = 34$. При модификации пластин в растворе ОлК можно достичь гидрофобного состояния ($\theta = 94^\circ$). Обработка в СК и ОДФК позволяет поучить СГФ состояние поверхности ($\theta = 154^\circ$ и $155-159^\circ$, соответственно). Химическое травление достаточно удобный и простой метод формирования шероховатости, который достаточно легко масштабировать. Однако покрытия СК, сформированные на протравленном Mg90 не однородные, и полностью теряют свои водоотталкивающие свойства уже после 1 ч экспозиции в дистиллированной воде. В то же время

покрытия ОДФК демонстрировали более стабильные СГФ свойства, чем СК. Деградация происходила постепенно, при выдержке образцов, модифицированных фосфоновой кислотой, в H₂O через 7 ч на их поверхности появлялись дефекты (участки с значением $\theta < 150^\circ$). А через 13 ч покрытие полностью утрачивало СГФ свойства ($\theta = 144^\circ$).

Лазерное текстурирование позволяет получить большую шероховатость, чем зачистка (в 5,5 раз) и травление (в 3,3 раза) даже при минимальных параметрах режима 1 ($h_n = 11,19$ мкм). Поверхность после такой обработки более однородна, чем после травления. Это способствовало некоторому повышению значений θ для всех кислот (для СК и ОДФК $\theta = 155$ и 163° , соответственно). Однако, в случае ОлК достичь СГФ состояния по-прежнему не удалось ($\theta = 144^\circ$). Уменьшение скорости сканирования с 400 до 100 мм/с или увеличение мощности лазера при сохранении других параметров способствует повышению шероховатости (h_n для вариантов 2 и 3 составляют 19,20 и 25,54 мкм соответственно). Лазерное текстурирование при параметрах вариантов 2 и 3 таблицы 1 позволяет достичь СГФ состояния поверхности даже используя раствор 10 мМ ОлК ($\theta = 150-152^\circ$). В свою очередь для покрытий СК и ОДФК изменение скорости сканирования и мощности излучения маркировщика не оказывало негативного влияния на значение θ .

Сравнение трех способов обработки показало, что создание полимодалной шероховатости путем лазерного текстурирования, является эффективной стратегией для получения СГФ покрытий. Подобранные соответствующие параметры маркировщика можно получить значения $\theta \geq 150^\circ$ даже при помощи ОлК. Коррозионные испытания во влажной атмосфере показали, СГФ покрытия фосфоновой кислоты обладают лучшими защитными свойствами, чем СК и ОлК (Рис. 1).

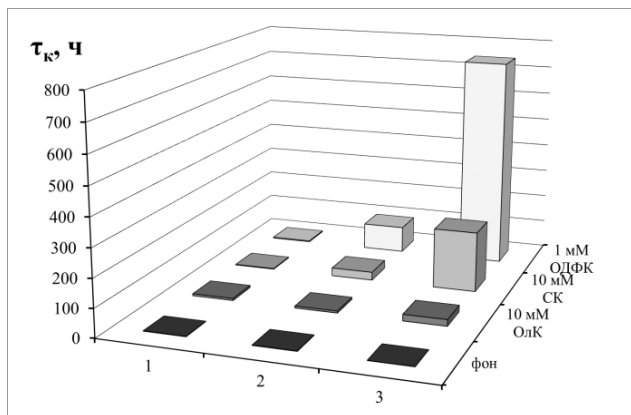


Рисунок 1 – Зависимость коррозионной стойкости Mg90 от параметров предварительной обработки поверхности 1 – зачистка на наждачной бумаге; 2 – травление в HNO₃; 3 – лазерное текстурирование (1).

Таким образом, наиболее эффективным ГФА среди исследованных кислот является ОДФК. Для получения СГФ покрытия с ее помощью требуется раствор с меньшей концентрации, чем для СК и ОлК. Модификация в ее растворе образцов Mg90, после лазерного текстурирования, обеспечивает наиболее продолжительную защиту во влажной атмосфере.

Список литературы

- Munhee Han, Seungcheol Go, and Yonghyun Ahn. Fabrication of Superhydrophobic Surface on Magnesium Substrate by Chemical Etching // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012, Vol. 33, No. 4. 1363–1366. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.4.1363>
6. Yan Liu, Xiaoming Yin, Jijia Zhang, Sirong Yu, Zhiwu Han, Luquan Ren. A electro-deposition process for

fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy // *Electrochimica Acta*, 2014, 125, 395–403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.135>

- Zuxin She, Qing Li, Zhongwei Wang, Longqin Li, Funan Chen and Juncen Zhou. Novel Method for Controllable Fabrication of a Superhydrophobic CuO Surface on AZ91D Magnesium Alloy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 4348–4356 dx.doi.org/10.1021/am3009949

- ГНЕДЕНКОВ С.В., ЕГОРКИН В.С., СИНЕБРЮХОВ С.Л., ВЯЛЫЙ И.Е., ПАШИНИН А.С., ЕМЕЛЬЯНЕНКО А.М., БОЙНОВИЧ Л.Б. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевого сплава // *Вестник ДВО РАН*. 2013. № 5

- Ijaola A.O., Bamidele E.A., Akisin C.J., Bello I.T., Oyatobo A.T., Abdulkareem A., Farayibi P.K., Asmatulu E. Wettability Transition for Laser Textured Surfaces A Comprehensive Review // *Surfaces And Interfaces*, 2020, 21, 100802. [doi: 10.1016/j.surfin.2020.100802](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100802)

- Dongsong Wei, Jinguo Wang, Huiyuan Wang, Yan Liu, Shuyi Li, Dawei Li. Anti-corrosion behaviour of superwetting structured surfaces on Mg-9Al-1Zn magnesium alloy // *Applied Surface Science*, 2019, 483, 1017–1026. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.286>

- Singh Ashish and Harimkar Sandip P. Laser Surface Engineering of Magnesium Alloys: A Review // *JOM*, 2012, 64, 6, 716–733. [doi: 10.1007/s11837-012-0340-2](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0340-2)

- Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П. Модификация поверхности сплава АД31 октадецилфосфоновой кислотой для его защиты от атмосферной коррозии // *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 5, 13–20 [doi: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20)

УДК 620.197.2

Франк И.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С.

ИНГИБИРОВАНИЕ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАСТВОРАХ ФИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Франк Инга Владимировна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
e-mail: ingafrank28@gmail.com

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

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

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

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

В качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям на стали в мировой практике могут использоваться адгезионные покрытия, полученные из растворов фитиновой кислоты. Разработке технологии получения данных покрытий посвящена настоящая работа.

В ходе исследования разработан процесс нанесения защитных покрытий на стальную основу, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия. Разработанные покрытия по защитным характеристикам не уступают аморфным фосфатным покрытиям и приближаются к кристаллическим фосфатным слоям.

Ключевые слова: защита от коррозии, обработка поверхности, ингибирование поверхности, фитиновая кислота.

INHIBITION OF STEEL SURFACE IN PHYTIC ACID SOLUTIONS

Frank I.V., Abrashov A.A., Grigoryan N.S.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

As an alternative to adhesive phosphate layers (coatings) on steel, in world practice, adhesive coatings obtained from phytic acid solutions can be used. This work is devoted to the development of the technology for obtaining these coatings. During the study, a process was developed for applying protective coatings on a steel base, which meet the requirements for adhesion layers for paint and varnish coatings. The developed coatings aren't inferior to amorphous phosphate coatings in their protective characteristics and are close to crystalline phosphate layers.

Key words: corrosion protection, surface treatment, surface inhibition, phytic acid.

Введение

Современные технологии нанесения ЛКП на металлические поверхности предусматривают предварительное нанесение на них адгезионных фосфатных покрытий. Защитные свойства комплексного фосфатно-лакокрасочного покрытия, во много раз превосходят защитные свойства лакокрасочного покрытия без адгезионного фосфатного подслоя. Фосфатированию перед окрашиванием подвергаются поверхности изделий из чёрных и цветных (Al, Zn) металлов, которые будут эксплуатироваться в жёстких условиях. Например, в автомобильной промышленности перед нанесением лакокрасочного покрытия фосфатируются все производимые кузова легковых и грузопассажирских автомобилей. Согласно статистике "Союза автомобильной промышленности (VDA)" ежегодно в промышленных западных странах фосфатируется перед окраской более 2 млрд м² поверхности стальных кузовов. Кроме того, фосфатируются корпуса самолетов, холодильников, стиральных машин, арматуры освещения и т.д.

Столь широкое распространение процессов фосфатирования для защиты металлов и сплавов от коррозии в сочетании с лакокрасочными и полимерными покрытиями обусловлено уникальным комплексом технических свойств фосфатных покрытий, таких как высокая прочность сцепления с металлической основой, высокая адсорбционная способность; высокие антифрикционные и

экструзионные свойства и низкая электропроводность [1,2].

Отечественными и иностранными производителями предлагается для различных целей ряд фосфатирующих растворов для формирования аморфных и кристаллических фосфатных покрытий. Растворы для фосфатирования содержат различные токсичные компоненты, фосфаты, азотсодержащие соединения. Формирующиеся при этом стоки содержат указанные загрязнения в количествах, в десятки раз превышающих санитарные нормы, и, следовательно, требуют очистки их перед сбросом. Кроме того, появляющиеся новые технологии нанесения полимерных покрытий и расширяющийся ассортимент последних постоянно требуют улучшения качества подготовки поверхности. Другим недостатком процессов фосфатирования является их высокая энергоёмкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 70-90 °С. 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.

В качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике окрашивания металлических поверхностей начинают находить применение покрытия, осажденные из экологически-безопасных

растворов органических кислот (галловой, дубильной, фитиновой). Преимуществами новых технологий является их меньшая энергоёмкость и технологичность по сравнению с процессами фосфатирования. Растворы для нанесения данных покрытий не требуют нагрева, не требуют такого строгого контроля параметров, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичны.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследована возможность ингибирования стальной поверхности в растворах фитиновой кислоты.

Фитиновая кислота ($C_6H_{18}O_{24}P_6$) (РА) – природное и нетоксичное фосфорорганическое соединение, извлекаемое из зерен и семян зерновых культур, привлекает интерес многих исследователей благодаря своей мощной хелатирующей способности образовывать комплексы с различными ионами металлов, такими как Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} и ионами Mg^{2+} . Например, молекулы РА могут легко адсорбироваться на поверхности стальной основы, образуя конверсионное покрытие за счет комплексообразования ионов железа с фосфатными группами фитиновой кислоты [3,4].

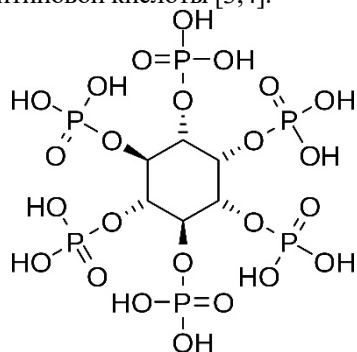


Рис. 1. Структурная формула фитиновой кислоты

Проведенные эксперименты позволили определить концентрацию фитиновой кислоты в рабочем растворе – 2 г/л.

Исследования показали, что оптимальные значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,0 единиц, а температура в интервале 22-40°C. При более высоких температурах раствора формируются несплошные покрытия с низкой защитной способностью.

Было выявлено, что формирование покрытия при температуре 30°C и pH=4,5-5 единиц завершается в течение 3 мин., защитная способность покрытий в течение этого времени достигает максимума (43-50 с) и далее не изменяется в течение 5 мин. процесса.

Пребывание покрытия в растворе более 8 мин. нежелательно, поскольку это приводит к снижению ЗСА и ухудшению внешнего вида покрытий.

Коррозионные испытания показали, что покрытия, сформированные из раствора фитиновой кислоты, по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП. Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают аморфным фосфатным покрытиям и приближаются к кристаллическим фосфатным слоям.

Определена адгезия лакокрасочных покрытий с разрабатываемым адгезионным подслоем на стальной основе до и после коррозионных испытаний. Установлено, что ЛКП с данными адгезионными подслоями обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с ЛКП с фосфатным адгезионным подслоем.

Вывод

В результате выполненной работы был разработан технологический процесс осаждения покрытий на основе солей фитиновой кислоты, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

Список литературы

1. Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Акимова Е.Ф. Фосфатирование. Современное состояние и перспективы развития в России. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 2. С. 20-27.
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Колесников А.В., Жиленко Д.Ю. Защитные керамические оксидно-титановые нанопокрyтия. // Стекло и керамика. 2014. № 11. С. 17-21.
3. Gao X., Li W., Yan R., Tian H., Ma H., Effect of zinc ion on the microstructure and electrochemical behavior of phytic acid based conversion coatings on Q235 steels. // Surface & Coatings Technology. 2017. Vol. 325. P. 248-256.
4. Zhang Y., Dou B., Shao Y., Cui X.-J., Wang Y., Meng G., Lin X.-Z. Influence of phytic acid on the corrosion behavior of carbon steel with different surface treatments. // Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 65 No. 6, P. 658-667.

УДК 620.197.3

Шейн А.Б., Плотникова М.Д.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА – ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ

Шейн Анатолий Борисович, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, e-mail: ashein@psu.ru;
Плотникова Мария Дмитриевна, доцент кафедры физической химии химического факультета
 Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
 614000, Пермь, ул. Букирева, д. 15

Защита металлов от коррозии является актуальным направлением современной науки и технологий. В настоящей работе исследованы защитные свойства ряда производных тиазола и тиадиазола при коррозии малоуглеродистой стали Ст3 и среднеуглеродистой стали Ст50 в кислых средах. В результате работы были определены защитные концентрации потенциальных ингибиторов, получены изотермы адсорбции, установлен механизм ингибирования, определена взаимосвязь между химической структурой молекул ингибиторов и их защитным действием.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, производные тиазола и тиадиазола.

THIAZOLE AND THIADIAZOLE DERIVATIVES - EFFECTIVE INHIBITORS OF ACID CORROSION OF STEELS

Shein A.B., Plotnikova M.D.

Perm State University, Perm, Russia

The protection of metals from corrosion is a topical area of modern science and technology. In this work we investigated the protective properties of a number of thiazole and thiadiazole derivatives during corrosion of low-carbon steel St3 and medium-carbon steel St50 in acidic media. As a result of the work, protective concentrations of potential inhibitors were determined, adsorption isotherms were obtained, the mechanism of inhibition was established, and the relationship between the chemical structure of inhibitor molecules and their protective action was determined.

Keywords: corrosion, inhibitor, thiazole and thiadiazole derivatives.

Одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов защиты металлов от коррозионного разрушения является применение ингибиторов. Этот способ не требует сложного аппаратного оформления, может быть использован на новом или уже бывшем в эксплуатации оборудовании. Ингибитор при необходимости может быть введен практически на любом этапе производства или легко заменен на более эффективный при изменении условий эксплуатации.

К настоящему времени известно большое количество ингибиторов коррозии для различных сред, однако часто для конкретных условий эксплуатации металлического оборудования требуется подбор ингибитора коррозии или ингибирующей композиции, наиболее подходящих для данных условий. Органические соединения в качестве ингибиторов широко применяются для подавления коррозии металлов и сплавов в кислых средах. Соединения, содержащие гетероатомы азота и серы, обычно показывают в таких средах удовлетворительную эффективность.

Эффективность органических ингибиторов зависит от их химического состава и электронных структур молекул. Однако помимо химического состава и электронной структуры ингибиторов, природа и заряд поверхности металла и тип используемого аниона электролита могут также существенно влиять на адсорбцию и, соответственно, на эффективность ингибиторов. За счет адсорбции хлорид- и сульфат-ионов на поверхности железа, например, было замечено,

что эффективность ингибирования ингибитора различна в растворах соляной и серной кислоты.

Ранее нами изучен ряд производных тиазола и тиадиазола в качестве ингибиторов в растворах серной кислоты [1] и 5% соляной кислоты. Представляет интерес исследовать защитные свойства соединений этих классов в крепких растворах соляной кислоты, широко используемой при кислотной обработке скважин.

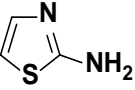
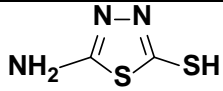
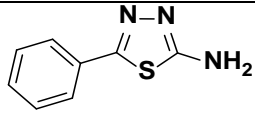
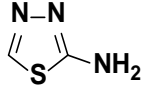
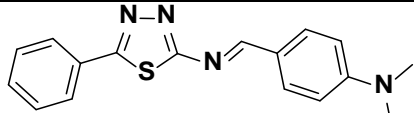
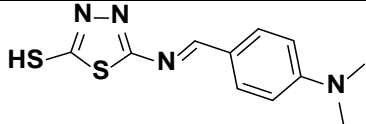
Материалом для исследования служили образцы, изготовленные из стали Ст3 состава, % (масс.): Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2, а также из стали Ст50 состава, % (масс.): Fe – 97; C – 0,47-0,55; Mn – 0,5-0,8; Si – 0,17-0,37; P – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,25; Ni – 0,25; Cu – 0,25.

Электрохимические поляризационные и импедансные измерения проводили при температуре ~ 20 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемом растворе 15% HCl, приготовленном на основе дистиллированной воды и HCl марки «х.ч.». Измерения проводили в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (Solartron Analytical).

Скорость коррозии сталей и эффективность потенциальных ингибиторов оценивали также гравиметрическим методом по общепринятой методике.

Всего исследовано более 60 соединений – производных тиазола и тиадиазола. Структурные формулы некоторых из них приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химические соединения, исследуемые в работе в качестве ингибиторов коррозии

№	Формула	Название по номенклатуре
1		2-аминотиазол
2		5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиол
3		2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол
4		2-амино-1,3,4-тиадиазол
5		(E)-N,N-диметил-4-[[5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил]имино]метил}анилин
6		(E)-5-[[4-(диметиламино)бензилиден]амино]-1,3,4-тиадиазол-2-тиол

Данные гравиметрических исследований по определению защитного действия приведены в таблицах 2 и 3. Здесь $Z_{гр}$ – защитное действие соединений, определенное гравиметрическим методом, $Z_{эж}$ – защитное действие, определенное по величине коррозионного тока из данных поляризационных измерений, $C_{кисл}$ – концентрация раствора кислоты, $C_{инг}$ – концентрация ингибитора, γ – ингибиторный эффект, $E_{кор}$ – потенциал коррозии по шкале хлорид-серебряного электрода, Θ – степень заполнения поверхности металла ингибитором, определенная из данных импедансных измерений.

Защитное действие ингибитора ($Z_{гр}$) и ингибиторный эффект (γ) определяли как

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\%, \quad \gamma = \frac{K_0}{K}, \quad K = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau},$$

где K – скорость коррозии стали, $[г/(м^2 \cdot ч)]$; m_0 – масса исходного образца, г; m – масса образца после испытания и удаления продуктов коррозии, г; S – площадь поверхности образца, $м^2$; τ – время испытания, ч. Защитное действие $Z_{эл}$ рассчитывали по изменению тока коррозии, определенного из поляризационных кривых.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы относительно исследованных производных тиазола и тиadiaзола. Установлено, что

большинство исследованных соединений в растворах HCl и H₂SO₄ проявляют ингибиторный эффект по отношению к коррозии сталей Ст3 и Ст 50; защитный эффект соединений повышается с ростом их концентрации в растворе. Наибольшее защитное действие проявляет (E)-5-[[4-(диметиламино)бензилиден]амино]-1,3,4-тиадиазол-2-тиол, это же соединение обладает наилучшей адсорбируемостью на стали. При замещении тиольной группы на фуран и бензольное кольцо в молекулах исследованных производных тиadiaзола защитное действие снижается. Скорее всего это связано со стерическим фактором молекул (фенильный радикал намного больше тиольного), и/или с большей электроотрицательностью тиольного радикала.

Показано, что усиление гетерогенности стали Ст50 (по сравнению со сталью Ст3) приводит к снижению защитного действия исследованных соединений (таблица 3). Очевидно, что рост содержания углерода в стали, сопровождающийся увеличением количества перлита в его структуре, приводит к повышению скорости коррозии. Усиление гетерогенности стали Ст50 по сравнению со сталью Ст3, очевидно, приводит к худшей адсорбируемости исследуемых ингибиторов и, как следствие, к снижению их защитного действия.

Таблица 2. Основные показатели коррозии Ст3 в растворе 15% HCl и в присутствии ингибиторов (нумерация соединений в таблице соответствует формулам из таблицы 1)

Ингибитор	C _{инг.} , г/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Основные показатели коррозии				
			Z _{гр} , %	γ	-E _{кор} , В	Z _{эх} , %	ϑ
1	0,2	6,9	54	2,19	0,428	63	0,86
	0,1	8	48	1,91	0,430	58	0,66
	0,05	9,4	38	1,62	0,434	52	0,44
2	0,2	1,5	90	10,22	0,432	77	0,93
	0,1	2,6	83	5,91	0,436	73	0,91
	0,05	4	74	3,83	0,448	56	0,77
3	0,2	9	41	1,69	0,447	46	0,88
	0,1	9	41	1,69	0,451	46	0,56
	0,05	9,4	38	1,63	0,456	25	0,34
4	0,2	6,1	67	2,51	0,430	66	0,84
	0,1	10	46	1,53	0,438	42	0,64
	0,05	15,7	16	0,96	0,442	37	0,31
5	0,2	4,4	71	3,46	0,428	80	0,93
	0,1	5,2	66	2,92	0,434	64	0,87
	0,05	6,3	59	2,42	0,436	46	0,74
6	0,2	0,3	98	60,3	0,432	79	0,98
	0,1	0,4	97	38,9	0,442	67	0,94
	0,05	1,3	91	11,63	0,432	79	0,98

Таблица 3. Сравнение защитного действия ингибитора в растворе 5 и 15% H₂SO₄ на стали Ст3 со сталью Ст50 ингибиторов (нумерация соединений в таблице соответствует формулам из таблицы 1)

№	Ингибитор	C _{инг.} , г/л	C _{кисл.} , %	Z, % Ст3	Z, % Ст50
1	6	0,05	5	83	53
2	6	0,1	5	90	73
3	6	0,2	5	94	87
4	5	0,2	5	85	39
5	6	0,1	15	90	42
6	6	0,2	15	95	91

Найдено, что степень заполнения поверхности Ст3-электрода соединениями с увеличением концентрации повышается и составляет (0,31-0,98), при этом выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Наилучшей адсорбируемостью обладает соединение 6 (0,94 при c_{инг} = 0,1 г/л и 0,98 при c_{инг} = 0,2 г/л). Наименьшая степень заполнения поверхности наблюдается для соединения 4 (0,31 при c_{инг} = 0,1 г/л и 0,84 при c_{инг} = 0,2 г/л).

Поляризационные исследования показывают, что большинство из исследуемых ингибиторов относятся к катодному типу, поскольку в большей степени снижают скорость катодного процесса.

Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего исследования производных тиазола и тиadiaзола в качестве ингибиторов кислотной коррозии сталей.

Публикация подготовлена в рамках реализации Программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Рациональное недропользование» на 2019-2024 годы при финансовой поддержке Минобрнауки России (распоряжение Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. №537).

Список литературы

1. Шейн А.Б., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е. Защитные свойства ряда производных тиадиазола в растворах серной кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2019.- Т. 62. - № 7. - С.123-129.
2. Panteleeva V.V., Shein A.B., Polkovnikov I.S. Adsorption of a series of thiadiazole derivatives on low-carbon steel from sulfuric acid solutions // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.- 2020.- V.56.- №.7.- P. 1270-1275.

Управление технологическими инновациями

УДК 628.3

Абаева Е.А., Аверина Ю.М.

УСТОЙЧИВОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИННОВАЦИЙ, А ТАКЖЕ ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ С ПОМОЩЬЮ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Абаева Екатерина Андреевна, магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Аверина Юлия Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; averinajm@mail.ru.

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

Повышение эффективности подачи и использования воды с помощью нанотехнологий, а также применение технологических инноваций с целью развития устойчивого потребления водных ресурсов, является одной из актуальных современных проблем. Самым перспективным и востребованным решением является разработка и внедрение наноматериалов для решения существующих технологических проблем, связанных с качеством и количеством потребляемой и сбрасываемой воды. В работе были выявлены и описаны преимущества применения нанотехнологий в сфере водоотведения и водоочистки.

Ключевые слова: водоочистка, водоотведение, технологические инновации, нанотехнологии, наноматериалы, устойчивое потребление водных ресурсов

SUSTAINABLE USE OF WATER RESOURCES USING TECHNOLOGICAL INNOVATIONS, AS WELL AS INCREASING EFFICIENCY THROUGH NANOTECHNOLOGY

Abaeva E.A., Averina J.M.

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

Improving the efficiency of water supply and use with the help of nanotechnologies, as well as the use of technological innovations for the development of sustainable consumption of water resources, is one of the urgent modern problems. The most promising and popular solution is the development and implementation of nanomaterials to solve existing technological problems related to the quality and quantity of water consumed and discharged. The advantages of using nanotechnologies in the field of wastewater disposal and water treatment were identified and described in the work.

Keywords: water treatment, water disposal, technological innovations, nanotechnologies, nanomaterials, sustainable consumption of water resources

Вода необходима для поддержания полноценного жизнеобеспечения всех сфер человеческой деятельности и ее значимость затрагивает многие важнейшие сферы жизни общества: продовольственную, энергетическую, сферу безопасности, окружающую среду и так далее. Прогнозируемый рост численности населения в ближайшие десятилетия и связанное с этим увеличение спроса на воду, усиливают растущую потребность в решении проблемы устойчивого использования водных ресурсов. Тем не менее, только 3% мировых запасов воды составляют пресные воды, и некоторые из наиболее серьезных последствий изменения климата сказываются на водных ресурсах нашей страны.

Кроме того, грунтовые воды во многих водоносных слоях страны истощаются неустойчивыми темпами, что требует более глубокого бурения для использования ресурсов подземных вод. Наконец, инфраструктура водоснабжения является критически важной, но иногда упускается из виду аспект очистки и распределения воды. Для решения этих проблем

требуются как технологические, так и социально-политические решения.

Уникальные свойства наноматериалов особенно перспективны и востребованы для решения существующих технологических проблем, связанных с качеством и количеством воды. Например, увеличенная площадь поверхности и реакционная способность наноматериалов могут быть использованы в качестве катализаторов для очистки воды от содержания тяжелых металлов в ней, а улучшенные свойства нанокомпозитов по соотношению прочности к весу, могут быть использованы для создания более прочных, легких, долговечных трубопроводных систем и комплектующих изделий [1].

Обеспечение устойчивости использования водных ресурсов с помощью внедрения нанотехнологий состоит в применении их уникальных свойств, а также применения разработанных наноматериалов для достижения значительного прорыва в решении проблемы повышения эффективности подачи и использования воды с помощью нанотехнологий. Данное технологическое решение позволит снизить текущую

нагрузку на водоснабжение и обеспечить эффективность методов устойчивого использования водных ресурсов в будущем.

Существует достаточно много перспективных направлений повышения эффективности подачи и использования воды - от потребителей, внедряющих водосберегающее поведение в домашних условиях, до производителей, устраняющих утечки и модифицирующих неэффективные процессы, поэтому в данном случае необходим целостный подход к решению проблемы [2].

Нанотехнологии обладают уникальными возможностями, позволяющими в значительной степени повысить эффективность использования воды и сократить потребности в энергии, связанные с транспортировкой и использованием воды. Например, самовосстанавливающиеся наноразмерные покрытия можно было бы использовать для ремонта протекающих труб, а новые наноматериалы могли бы обеспечить технологии охлаждения с низким отводом воды для производства термоэлектрической энергии. Кроме того, нанотехнологии могут сократить потребление воды в других частях энергетической системы.

Получаемые за счет применения нанотехнологий различные водные потоки, могут заменить пресную воду при гидроразрыве пласта, геотермальных системах и энергетических циклах, а водные потоки, улучшенные наночастицами, также показали себя перспективными в качестве рабочих жидкостей для теплообменников.

Применение нанотехнологий в сфере водоотведения и водоочистки может повысить эффективность подачи и использования воды благодаря следующему:

- разработка с использованием нанотехнологий покрытий, которые снижают количество энергии, необходимой для транспортировки воды по трубам, за счет снижения потерь на трение до 50%;

- разработка систем трубопроводов и ее компонентов, которые являются более легкими, прочными и долговечными, устраняют или значительно снижают образование биопленок, коррозию и накипи, а также стоят дешевле, чем используемые в настоящее время технологии;

- разработка недорогих фотонных наноструктур, позволяющих использовать солнечную тепловую энергию для промышленных тепловых процессов, включая очистку воды, пищевую промышленность и повышение нефтеотдачи пластов;

- разработка недорогих, долговечных жидкостей, покрытий и материалов, для повышения водо- и энергоэффективности систем отопления и охлаждения воды, а также энергии как минимум в пять раз при одновременном значительном снижении потребностей и затрат на техническое обслуживание;

- исследование зависимости скорости окисления двухвалентного железа от типа источника воды в сравнении с модельными растворами [3];

- разработка новой технологии обработки воды с использованием керамических и углеродных мембран

и различных комплексообразователей (КО) для извлечения из природных и сточных вод ионов тяжелых, радиоактивных и редких элементов [4];

- внедрение контроллинга на малых инновационных инжиниринговых предприятиях в сфере водоочистки с целью достижения наибольшей эффективности инновационной деятельности при наименьших рисках [5];

- разработка новой технологической схемы водоподготовки, основанной на комплексном подходе, который позволяет создать замкнутый цикл водопользования и использовать железистый флотошлам, что в свою очередь дает возможность уйти от недостатков существующих технологий и вывести современную водоподготовку на новый виток развития [6];

- исследование влияния величины удельной поверхности пузырьков воздуха в процессе барботирования на скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} на модельных растворах [7].

Перекачивание воды является наиболее энергоемкой частью очистки и подачи воды, но энергия, необходимая для транспортировки воды, может быть уменьшена за счет использования нанотехнологий. Например, покрытия с использованием нанотехнологий могут уменьшить трение и увеличить скорость потока. Фактически, покрытия, образованные путем нанесения на нанопористую подложку специальной смазочной жидкости, могут обеспечить самовосстанавливающийся гидрофобный слой, снижающий сопротивление на 7%. Покрытия также могут быть разработаны для обеспечения противообрастающих, антикоррозионных и противонакипных свойств. Преимущества, включая экономию энергии и затрат, обеспечиваемые этими видами улучшений, весьма привлекательны для систем орошения, общественных и промышленных водораспределительных систем.

Покрытия с использованием нанотехнологий высоко востребованы, поскольку их можно наносить на уже существующие трубы и другие компоненты системы водоснабжения, в качестве экономически эффективного средства улучшения функциональности, без полной замены текущей инфраструктуры, с последующим продлением ее срока службы за счет уменьшения коррозии.

В то время как покрытия с использованием нанотехнологий могут быть применены к существующей инфраструктуре в краткосрочной перспективе, нанокompозиты потенциально могут произвести революцию в системе трубопроводов в среднесрочной перспективе.

Нанокompозиты уже используются в различных отраслях промышленности, от аэрокосмической до спортивных товаров, и свойства, которыми они обладают, а именно, высокое соотношение прочности к весу и долговечность, также являются желательными свойствами для систем и комплектующих трубопроводов.

Системы трубопроводов подвержены таким процессам, как биологическое обрастание, коррозия и образование накипи, которые повышают гидравлическое сопротивление и сокращают срок службы.

Образование биопленок особенно проблематично, поскольку при традиционном подходе используются агрессивные химические вещества. Если бы нанокompозит или другую поверхность можно было спроектировать с присущей стойкостью к биообрастанию, например, с наноразмерными структурами, предотвращающими бактериальную адгезию, это могло бы снизить или устранить требования к обработке, одновременно сводя к минимуму потенциально вредные для окружающей среды сбросы отходов.

Устойчивое использование водных ресурсов – это стратегически важная задача, решение которой необходимо не только для повышения качества жизни граждан, но и для полноценного обеспечения экономического роста, а также национальной безопасности. Успешной реализации данной задачи способствует комплексное внедрение и применение нанотехнологий и технологических инноваций в сектор водоотведения и водоочистки, чтобы в полной мере обеспечить стабильную эффективность подачи и использования воды для любых нужд и сфер жизнедеятельности общества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ имени Д.И. Менделеева, ВИГ No. X-2020-011

Список литературы

1. Куликов Н.И. / Водоотведение: учебное пособие / М.: ЛЕНАНД, 2018. – 408 с.
2. Никулин В.А. / Очистка сточных вод: уч.-метод. пособие // В.А. Никулин, Н.Г. Русинова, Г.З. Самигуллина. – Ижевск, 2015. – 97 с.
3. Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Юрьева Г.А., Мамателашвили М.Т. / Окисление двухвалентного железа в различных водных средах // Химическая промышленность сегодня. /// 2013. №10. С. 36-41.
4. Аверина Ю.М., Кабанов О.В., Кацерева О.В., Комляшов Р.Б., Сальникова О.Ю., Терпугов Г.В., Труберг А.А. / Обезжелезивание природных вод с применением наномембран. // Успехи в химии и химической технологии. /// 2017. Т.23.№2(95).С.14-17.
5. Ахметова В.Н., Барабанщикова Е.А., Аверина Ю.М. / Контроллинг на малых инновационных предприятиях. // Успехи в химии и химической технологии. /// 2017. Т.31. №15 (196). С.76-77.
6. Аверина Ю.М., Павлов Д.В., Вараксин С.О. / Комплексный подход к проблеме обезжелезивания воды. // Водоочистка./// 2010. №12. С 23-26.
7. Аверина Ю.М., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Меньшиков В.В. / Исследование скорости окисления ионов Fe²⁺ в воде при барботировании воздуха. // Теоретические основы химической технологии. /// 2018. Т.52. №1. С. 79-82.

УДК 65.658.5.011

Гусева Н.В., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В.

О ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКЕ НЕФТЕГАЗО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА

Гусева Наталия Владимировна, магистрант первого курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, nvguseva@muctr.ru;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, averinajm@muctr.ru;

Меньшиков Владимир Викторович, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, vm_uti@muctr.ru;

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

В работе рассмотрены мероприятия государственной поддержки химических предприятий для сохранения кадрового потенциала отрасли. Показано, что в целенаправленной работы по подготовке кадров в рамках государства пока не проводится, а решается силами корпораций. Однако внимание со стороны руководящих должностных лиц к этой проблеме имеется и намечены определенные конкретные мероприятия.

Ключевые слова: химические предприятия, поддержка, кадровый потенциал

ON STATE SUPPORT OF OIL AND GAS-CHEMICAL ENTERPRISES FOR PRESERVING HUMAN RESOURCES

Guseva N.V., Averina Y.M., Menshikov V.V.

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

The paper considers measures of state support for chemical enterprises to maintain the personnel potential of the industry. It is shown that the purposeful work on personnel training within the framework of the state is not yet carried out, but is solved by the forces of corporations. However, there is attention on the part of leading officials to this problem and certain specific measures are outlined.

Key words: chemical enterprises, support, human resources

Химические предприятия, в том числе предприятия нефтегазохимической промышленности (НГХП) играют одну из ключевых ролей в экономическом положении государства. Инновационное развитие нефтегазохимической отрасли позволит получить существенные энергетические преимущества, привлечь инвестиции, развить новую инфраструктуру, то есть способствовать процветанию смежных отраслей.

В настоящее время два фактора оказывают влияние на указанную отрасль промышленности. Первый, последствия эпохи перемен и череды экономических кризисов. Второй – бурное внедрение новых технологий, которое требует привлечение высококвалифицированного, обученного для работы на этом оборудовании, персонала.

Для успешного преодоления вышеуказанных проблем, бурного инновационного развития предприятий НГХП необходима: заблаговременная качественная подготовка специалистов, в том числе и привлечение финансирования в различных формах: инвестиций, грантов, субсидий и т.д.

В конце 2000-х годов государство сильно озаботилось стратегическим планированием экономической политики. Так, в 2008 году была принята Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года (далее – Концепция) [1]. Однако лишь к середине двух тысячи десятых годов были

выработаны необходимые для роста промышленного производства программные документы [2-5]. Катализатором этому послужил один из "майских" указов президента, подписанных в 2012 году, который конкретизировал цели и задачи в сфере промышленной политики [6].

В Федеральном законе [7] имеется упоминание о сохранении и подготовке кадрового потенциала. В частности, в статье 15 «Поддержка субъектов деятельности в сфере промышленности в области развития кадрового потенциала». В ней говорится о том, что предоставление поддержки субъектам деятельности в сфере промышленности в области развития кадрового потенциала органами государственной власти, органами местного самоуправления может осуществляться в виде: финансовой, информационной и консультационной поддержки; предоставления учебно-методического и научно-педагогического обеспечения; финансовой поддержки субъектов деятельности в сфере промышленности, участвующих в создании организаций, осуществляющих образовательную деятельность по дополнительным профессиональным программам для работников указанных субъектов и обеспечивающих согласование теоретических знаний с практическими навыками и умениями; а также других мероприятий, связанных с предоставлением поддержки субъектам деятельности в сфере промышленности, при осуществлении ими

образовательной деятельности по дополнительным профессиональным программам.

Тем не менее, стратегической целенаправленной работы по развитию, подготовке кадрового потенциала для предприятий НГХ области не проводится. Предприятия НГХП вопросу подготовки кадров уделяют много внимания в рамках возможности организаций. Об этом свидетельствует большое количество грантов на подготовку специалистов, целевых стипендий и конкурсов, проводимых ведущими российскими компаниями.

Особая роль, отведенная кадровому потенциалу топливно-энергетического комплекса, была отмечена и в ходе мероприятия [8]. При этом указывалось, о необходимости скорейшей разработки и внедрения профессиональных стандартов.

В качестве рекомендаций Правительству РФ по развитию данного направления были выделены:

– развитие центров подготовки и переподготовки высококвалифицированных кадров;

– рассмотрение возможности разработки Положения Правительства Российской Федерации об утверждении правил предоставления из федерального бюджета субсидий российским кредитным организациям на возмещение недополученных ими доходов по кредитам, выданным отечественным нефтегазосервисным организациям на подготовку высокопрофессиональных кадров по льготной ставке;

– рассмотрение возможности льготного финансирования долгосрочных и капиталоемких проектов российских нефтяных и газовых компаний, реализуемых с участием российских нефтесервисных компаний, закрепив на законодательном уровне порядок получения от банков с государственным участием целевых кредитов на льготных условиях на развитие технологий, создание новых рабочих мест и подготовку высокопрофессиональных кадров [8].

По мнению ряда специалистов наиболее востребованными профессиями в ближайшем будущем в данной отрасли будут: специалисты по

работе на офшорных платформах, специалисты в области геонаук, робототехники, цифровые операторы подводных сварочных работ на нефте- и газопроводах, а также специалисты по квантовым технологиям шифрования и передачи производственной информации - квантовальщики. Именно для этих профессий необходима скорейшая разработка и внедрение профессиональных образовательных стандартов, и качественная подготовка специалистов.

Работа выполнена при финансировании РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВИГ № X-2020-011.

Список литературы:

1. Распоряжение Правительства РФ от 17 ноября 2008 г. № 1662-р.
2. Федеральный закон от 28 июня 2014 г. № 172-ФЗ "О стратегическом планировании в Российской Федерации"
3. государственные программы "Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности" (постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 328)
4. "Развитие науки и технологий на 2013-2020 годы" (постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 301).
5. (Федеральный закон № 488-ФЗ "О промышленной политике в Российской Федерации"). [ГАРАНТ.РУ: <http://www.garant.ru/article/644390/#ixzz6qmLbgiha>]
6. Указ Президента РФ от 7 мая 2012 г. № 596 "О долгосрочной государственной экономической политике"
7. Федеральный закон от 31 декабря 2014 г. N 488-ФЗ "О промышленной политике в Российской Федерации" (с изменениями и дополнениями)
8. Решением Комитета Государственной Думы по энергетике № 3.25-5/157 от 21 октября 2020 г.

УДК 667.64

Мысик Д.А., Богомолов Б.Б.

АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ВЫБОРА СИСТЕМЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКИ

Мысик Дарья Александровна, студентка 1-го курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Богомолов Борис Борисович, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: bb_ikt@muctr.ru;

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

Тема защитных покрытий занимает важное место в области медицинской техники, обладающей специфическими свойствами и характеристиками и определяет качество медицинских изделий. В данной работе определены цели и ресурсы проектирования защитных покрытий, и разработан алгоритм выбора покрытий для медицинской техники.

Ключевые слова: защитные покрытия, медицинское оборудование, технологии нанесения, алгоритм, выбор технологии.

ALGORITHMIZATION OF THE SELECTION OF A PAINT COATING SYSTEM FOR MEDICAL EQUIPMENT

Mysik D. A., Bogomolov B. B.

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

The topic of protective coatings occupies an important place in the field of medical technology, which has specific properties and characteristics and determines the quality of medical devices. In this work, the goals and resources for choosing the technology of protective coatings are determined, and an algorithm for the choice of coatings for medical equipment is developed.

Key words: protective coatings, medical equipment, application technologies, algorithm, choice of technology.

При большом разнообразии методов нанесения покрытий на медицинские изделия, оборудования для их реализации и широкой номенклатуры напыляемых материалов возникают трудности с обоснованным выбором метода нанесения, учитывающим

специальные требования к покрытию и обеспечивающим их высокую эффективность.

Для выбора метода нанесения покрытий с оценкой их работоспособности разработан алгоритм выбора рационального метода нанесения покрытий (рис. 1).

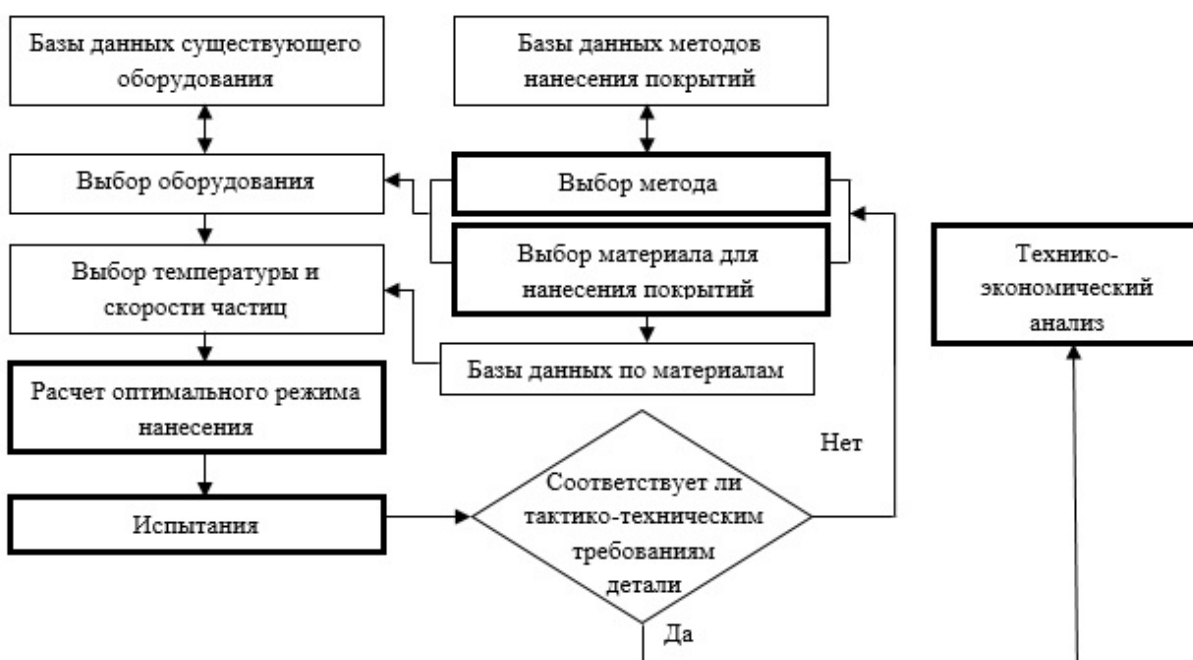


Рис. 1 Алгоритм выбора рационального метода нанесения покрытий

Основу информационного обеспечения алгоритма составляют базы данных, включающие:

- условия работы для выбора материала покрытия в зависимости от температуры, химической активности рабочей среды, ресурса работы, механических нагрузок и др.;

- методы нанесения покрытия в зависимости от назначения покрытия, характеристик материала покрытия и основы детали, требуемой толщины, пористости, шероховатости покрытия, температурных режимов обработки и технико-экономических показателей;

- типовые технологические процессы, изделия, области применения, материалы, назначение покрытий, методы и режимы их нанесения;

- материалы наносимых износостойких покрытий в зависимости от их количественных (плотность, температура плавления, прочность сцепления и др.), качественных (жаростойкость, эрозионная стойкость, износостойкость и др.), механических, теплофизических и специальных свойств, назначения и особенностей эксплуатации.

Последовательность работы алгоритма:

1. Выбор материала

Цель: выбор материала, обеспечивающего установленные заказчиком требования к детали, при минимизации затрат на его использование.

Ресурсы: база данных материалов, содержащая их эксплуатационные, технологические, экономические характеристики.

2. Выбор метода нанесения

Цель: выбор технологического процесса нанесения покрытия на деталь в зависимости от технологических возможностей и технико-экономических характеристик способа нанесения.

Ресурсы: оценка качественных характеристик покрытия (прочности сцепления нанесенного материала с поверхностью детали, пористости и других), границы рациональной толщины покрытия, влияние технико-экономических показателей (производительность и коэффициент использования материала (КИМ)).

3. Расчет оптимального режима нанесения

Цель: расчет параметров выбранного режима нанесения покрытий, удовлетворяющего условиям эксплуатации изделий с заданными свойствами.

Ресурсы: функция цели, которая должна быть минимальна при режимах, обеспечивающих заданные свойства покрытия, с учетом ограничений.

4. Испытания

Цель: проверка правильности результатов расчета и их уточнения для получения наилучших характеристик покрытия.

Ресурсы: технологические и экономические расчеты. Контроль покрытий осуществляется по

таким показателям, как внешний вид, шероховатость, толщина покрытия, прочность сцепления и коррозионная стойкость.

5. Техничко-экономический анализ

Цель: оценка эффективности использования ресурсов, анализ результатов деятельности.

Ресурсы: экономические и производственные результаты. Для решения задачи расчетными методами выбираются наиболее значимые параметры, и рассчитывается комплексный критерий, базирующийся на технико-экономической модели и акцентирующий внимание на показателях надежности и производительности.

Для информационной поддержки работы алгоритма используется инфологическая модель, построенная на базе таблиц, учитывающих предметную область задачи.

1. В качестве основной – формируется таблица «эксплуатационные свойства материала», ключевым полем которой выбирается поле «наименование материала», а остальные поля соответствуют основным характеристикам, определяющим выбор материала.

2. Для оценки характеристик материалов используются таблицы, содержащие информацию, определяющую свойства материалов.

Связь между таблицами происходит по значению ключевого поля «наименование материала».

3. Для получения исходной информации при заполнении полей таблицы «эксплуатационные свойства материала» разрабатываются специализированные таблицы двух типов: таблицы свойств и списки свойств, определяющие формат согласования требований к материалам и их характеристик.

4. Для определения параметров, оценивающих свойства материалов требуются дополнительные вычисления, информация для которых входит в таблицы «физико-химические свойства» для материалов.

На рис. 2 представлен вариант инфологической модели БнД «подбор материала с заданными свойствами».

В результате работы алгоритма определяется материал с заданными свойствами, включая экономическую оценку и эксплуатационные свойства покрытия, а также наиболее рациональный метод нанесения покрытий, учитывающий расчет параметров выбранного режима нанесения, удовлетворяющего условиям эксплуатации изделий с заданными свойствами и учитывающего оценку эффективности использования ресурсов.



Рис. 2 Инфологическая модель "Подбор материала с заданными свойствами"

Список литературы

1. **Богомолов Б.Б.** Организационно-экономическое моделирование. Моделирование бизнес-процессов. – М: РХТУ, 2011 – 96 с.
2. **ГОСТ 64-1-72-80** Покрытия металлические и неметаллические, неорганические и электрохимическое полирование изделий медицинской техники. Выбор. Область применения и свойства.
3. **ГОСТ 9.032-74** Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения.
4. **Тополянский П. А., Тополянский А. П.** Прогрессивные технологии нанесения покрытий / Технологии обработки поверхности. – СПб.: НПФ «Плазмацентр. – 2011. – №. 4. – С. 73.
5. **Цупак Т.Е, Капустин Ю. И., Новиков В. Т.** Теоретические основы электрохимической коррозии металлов и методы защиты: учеб. пособие - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 147.
6. **Ведикова Е. А., Мишин М. М.** Медицинские материалы. Требования, предъявляемые к данным материалам //Наука и Образование. – 2018. – №. 1.

УДК 66.08

Пахомова М.И., Лозинский А.В., Ефимов В.Н., Кучин Д.П.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕРНИСТОЙ КОРРОЗИИ НА УСТАНОВКАХ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Пахомова Мария Игоревна, инженер по защите оборудования от коррозии ПАО «Славнефть-ЯНОС»; PakhomovaMI@yanos.slavneft.ru;**Лозинский Александр Викторович**, заместитель главного инженера по производственному контролю ПАО «Славнефть-ЯНОС»;**Ефимов Вячеслав Николаевич**, заместитель главного механика – начальник ремонта ПАО «Славнефть-ЯНОС»;**Кучин Дмитрий Павлович**, главный механик ПАО «Славнефть-ЯНОС»;ПАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», Ярославль, Россия
150023, Ярославль, Ярославская область, Московский проспект ГСП, дом 130.

Рассматривается влияние природных серосодержащих соединений нефти на коррозионное состояние оборудования. Описано, что основной причиной резкого повышения коррозионной агрессивности нефти в последние годы является применение на стадиях добычи и транспортировки нефти реагентов для связывания сероводорода и меркаптанов. Предложены пути решения проблемы высокотемпературной сернистой коррозии на установках первичной переработки с учетом локализации проблемных зон.

Ключевые слова: нефть, сероводород, формальдегид, высокотемпературная сероводородная коррозия.

SOLVING THE PROBLEMS OF HIGH-TEMPERATURE SULPHUROUS CORROSION IN PRIMARY OIL REFINING UNITS

Pakhomova M.I., Lozinsky A.V., Efimov V.N., Kuchin D.P.

PAO "Slavneft-Yaroslavnefteorgsintez", Yaroslavl, Russia

This theses reveals the influence of natural sulfur containing oil compounds on corrosion condition of equipment. It is described that the main reason of rapid increase of oil corrosion aggressiveness recently is application of reagents at the stage of oil extraction and transportation to bind hydrogen sulfide and mercaptans. Several solutions are suggested to solve the problem of high temperature sulfur corrosion on crude oil processing units with account of problematic zones isolation.

Key words: oil, hydrogen sulfide, mercaptans, formaldehyde, high temperature hydrogen sulfide corrosion.

Повышение эффективности технологических процессов, более полное использование потенциальных возможностей нефтяного сырья является важной задачей нефтепереработки. Нефть – это сложная многокомпонентная и многофазная смесь, состоящая более чем из 1000 различных углеводородов (УВ) и соединений. Совокупность их химических свойств, структуры, сил межмолекулярного взаимодействия в сочетании с определенными внешними условиями определяют физико-химические свойства, уникально характеризующие каждую пробу нефти [1]. В тоже время, развитие и интенсификация технологических процессов переработки нефти с применением новых видов катализаторов и других реагентов приводит к непосредственным проблемам коррозии нефтезаводского оборудования.

Одной из постоянных составных частей нефтей и газоконденсатов большинства месторождений являются сернистые соединения, их идентифицировано более 200 видов. По содержанию общей серы в соответствии с ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» нефть делится на три группы: малосернистые (до 0,6%), сернистые (0,61 -1,80%) и высокосернистые (более 1,81%). Нефть, поступающая на переработку на ПАО «Славнефть-ЯНОС» относится к сернистым, со среднегодовым содержанием общей серы 1,20% ÷ 1,66% (2012-2019 гг.). В нефти сера в основном содержится в виде элементарной серы, сероводорода, меркаптанов (тиолы), сульфидов (тиоэферы) и дисульфидов (дитиоэферы),

циклических соединений и их гомологов. Известно [2], что корродирующее действие нефти и нефтепродуктов определяется природой сернистых соединений и не зависит от их количества. Из всего многообразия сернистых соединений сероводород, меркаптаны, элементарная сера, содержащиеся в углеводородном сырье (так называемые «активные» сернистые соединения) вызывают наиболее сильную коррозию [3]. При температуре около 150°C и выше сера при взаимодействии с углеводородами нефти образует сероводород, вызывающий заметную коррозию оборудования, а при температуре близкой к 500°C, сера, переходя в парообразное состояние, соединяется со сталью и образует сульфиды разного химического состава. С целью повышения маржинальности производства [4] ведущими специалистами ПАО «Славнефть-ЯНОС» в ходе многолетних исследований были предложены наиболее эффективные способы удаления сероводорода и меркаптанов из нефтяных фракций [5 - 10].

Одним из коррозионных процессов, воздействующих на оборудование нефтепереработки, является высокотемпературная сероводородная коррозия (ВТСК).

Механизм ВТСК заключается во взаимодействии железа с сероводородом с образованием сульфида железа. Процесс протекает при температуре более 260°C и парциальном давлении сероводорода более 0,006 кПа по реакции:



Основными факторами, влияющими на скорость ВТСК являются температура, наличие сернистых соединений, режим и скорость потока, особенно на отводах и горизонтальных трубах и, конечно, материальное исполнение оборудования. ВТСК может носить, как равномерный, так и локальный характер [2].

ВТСК развивается с преимущественной диффузией ионов железа через поверхностную пленку в направлении к газообразной (окисляющей) среде. В зависимости от парциального давления сероводорода (т.е. концентрации) в процессе образуются сульфиды различного состава, которые если имеют плотную структуру, являются защитной пленкой и предохраняют металл от дальнейшего коррозионного поражения. В диапазоне от 200°C до 650°C рост температуры на 100°C сопровождается увеличением скорости ВТСК в 2-4 раза. При возрастании температуры пленки превращаются в более пористые слои, не служащие барьером для проникновения сероводорода. Вследствие этого прекращается контроль процесса ВТСК диффузией ионов железа через сульфид, и кинетика коррозии начинает определяться скоростью реакции железа с сероводородом.

В реальных условиях эксплуатации нефтезаводского оборудования повышение температуры несколько слабее сказывается на кинетике процесса. Существует два вида ВТСК: в присутствии водорода и в его отсутствии. При отсутствии в среде водорода скорость коррозии, как правило, монотонно возрастает с повышением температуры лишь до 455°C, а затем даже несколько снижается. Это объясняется закоксовыванием поверхности при более высоких температурах. Увеличивающийся по мере повышения температуры слой кокса создает дополнительный барьер для проникания сероводорода и ионов железа в зону взаимодействия.

От ВТСК страдает высокотемпературное оборудование установок АВТ, каталитического крекинга, гидроочистки, каталитического риформинга и гидрокрекинга, контактирующее при эксплуатации со средами, содержащими сероводород.

К высокотемпературным узлам на установках первичной переработки нефти относятся:

1. змеевики печей;
2. трансферные линии;
3. нижние части эвапорационной, атмосферной и вакуумной колонн, включая зону ввода сырья;
4. отпарные колонны;
5. трубопроводы мазута, гудрона, атмосферного и вакуумного газойля от колонн до сырьевых теплообменников;
6. теплообменники подогрева обессоленной нефти, где в качестве теплоносителей используются продукты с температурой выше 260°C.

Выбор материального исполнения оборудования установок первичной переработки нефти традиционно в СССР, а затем и в Российской Федерации производился на основании РТМ 26-02-39-84 «Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти (ЭЛОУ, АВТ, АТ, ЭЛОУ-АВТ)». Разработка была выполнена на основании многолетних исследований, обобщения отечественного и зарубежного опыта эксплуатации оборудования НПЗ и НХК коллективами ВНИИнефтемаша, ВНИИНефтехим, ВНИКТИНефтехимоборудования. Так, например, для змеевиков печей и трансферных трубопроводов в атмосферную колонну применялась сталь марки 15Х5М, хорошо себя зарекомендовавшая в условиях ВТСК.

Тем не менее, начиная с 2013 г. на установках АВТ ПАО «Славнефть-ЯНОС» стал отмечаться повышенный коррозионный износ вышеуказанных змеевиков и трубопроводов, эксплуатируемых с 2003-2008 годов. Скорость коррозии достигала величин 2,4 ÷ 2,8 мм/год, хотя до 2013 г. не превышала 0,1 мм/год.

Осмотр демонтированных участков трубопроводов показал, что внутренняя поверхность труб и отводов покрыта рыхлой, тонкой, черной пленкой. Металл на отдельных участках в местах повреждения пленки был бугристый с выемками, местами глубокими, язвами, желобками с острыми краями. Усиленная язвенная коррозия наблюдалась в швах и в околошовной зоне, на отводах (рис. 1). Анализ отложений, выполненный Исследовательской лабораторией ЦЗЛ, показал, что они состоят из сульфида железа. Данный факт подтвердил, что основной износ происходил в результате ВТСК.



а



б

Рис. 1. Внутренняя поверхность демонтированного трансферного трубопровода (а) и трубы радиантного змеевика трубчатой печи (б).

Было выдвинуто предположение, что одной из причин повышения агрессивности нефтяного сырья могут являться реагенты, применяемые на стадиях добычи и транспортирования нефти. Их использование позволяет снизить концентрации сероводорода и меркаптанов до требований нормативов, однако результатом их применения стало появление в нефтяном сырье соединений, нетермостабильных при переработке на НПЗ при соответствующих температурах и давлениях. Например, при обработке нефтяного сырья реагентами, связывающими сероводород и меркаптаны, образуются полисульфиды. Затем при нагреве выше 350°C происходит их термодеструкция (рис. 4) с выделением дополнительного количества вторичного сероводорода [3].

Вовлечение в переработку нефтей новых месторождений, характеризующихся существенным содержанием меркаптанов, сероводорода и др., в настоящее время привело к изменению соотношения серосодержащих соединений по сравнению с нефтяным сырьём, поступавшим ранее на НПЗ, при аналогичном уровне содержания общей серы. За последние годы отмечается снижение порога термостабильности до 200°C и ниже (иногда до 120-130°C) и изменение содержания и состава сернистых соединений в нефти. При снижении порога термостабильности повышенные концентрации агрессивных серосодержащих соединений имеют место в том оборудовании технологических установок, где они ранее не встречались, и, соответственно, оборудование не имеет должного коррозионностойкого исполнения и дополнительной противокоррозионной защиты [3].

Образование осадков начинается с реакции образования меркаптометанола по реакции [12, 13]:



Следующими стадиями являются димеризация и полимеризация с образованием различных длинноцепочечных полисульфидов типа $-\text{CH}_2-(\text{S}-\text{CH}_2-\text{S})-$. В дальнейшем эти соединения под действием температуры и катализирующих соединений трансформируются в широкий спектр серосодержащих веществ от молекулярной серы до полиметиленсульфидов и бисульфидов.

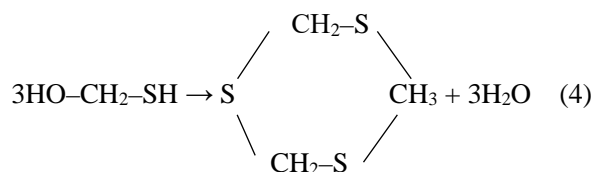
Непрореагировавший (остаточный) формальдегид может вступать по реакции (2) во взаимодействие со вторичным сероводородом, образующимся в результате термодеструкции сероорганических соединений нефти в «горячих зонах»: печных змеевиках, кубе атмосферной колонны. Продукты реакции формальдегида с сероводородом - тиазины склонны к образованию нерастворимых полимеров, образующих трудноудаляемые отложения в трубопроводах и резервуарах.

Непрореагировавший формальдегид также способен образовывать нерастворимый в воде и

плохо растворимый в нефтепродуктах параформальдегид:

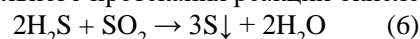


Из меркаптометанола образуется циклический тритиан:



и полиметиленсульфиды с различной длиной цепи.

Присутствие в отложениях следов элементарной серы S может быть следствием параллельного протекания реакции окисления:



В пользу вышеуказанного предположения говорит тот факт, что усиление коррозионного износа совпало по времени с изменениями в нормативном регулировании. Необходимость использования поглотителя сероводорода в нефти обусловлена наличием требования ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия», где в таблице 4 приведен норматив на содержание сероводорода в нефти «не более 100 ppm», причем эти нормы до 2013 года соблюдалась факультативно. После 01.01.2013 г. выполнение данного показателя из факультативного стало обязательным, что повлекло быстрый рост потребления поглотителей сероводорода. Формальдегид, как самый дешевый и эффективный поглотитель, быстро стал фактически безальтернативным реагентом для этих целей. Отмена в 2011 г. Приказа №117 Минтопэнерго России, регулирующего порядок допуска и сертификации химпродуктов, применяемых в технологических процессах добычи и транспорта нефти, усугубила ситуацию - началось бесконтрольное вовлечение реагентов на объектах добычи [12]. Вовлечение поглотителей сероводорода на промыслах повлекло за собой усиление ВТСК. Высокотемпературному разрушению стала подвергаться нефтеперерабатывающая аппаратура, которая ранее считалась наименее подверженной такому типу коррозии. Низкий порог термостабильности сернистых соединений увеличил коррозионную нагрузку на оборудование и, как следствие, стал приводить к повышенному износу, сокращению сроков службы и преждевременному выходу из строя [3]. Усилилось коррозионное разрушение не только углеродистых, но и хромистых сталей. По некоторым данным присутствие полиметиленсульфидов фактически повысило класс нефти по ГОСТ Р 51858-2002 (малосернистая → сернистая → высокосернистая), требуя соответствующих изменений материального исполнения «горячих зон». На данный момент материал 15Х5М перестал быть стойким в поступающей на ПАО «Славнефть – ЯНОС» нефти.

Учитывая, что НПЗ не может влиять на качество нефти и вовлечение в нее реагентов, единственным способом, позволяющим обеспечить защиту от ВТСК, является грамотный выбор материального исполнения оборудования.

Вышеприведенные примеры показали, что рекомендации по материальному исполнению, изложенные в РТМ 26-02-39-84 «Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти (ЭЛОУ, АВТ, АТ, ЭЛОУ-АВТ)», в современных условиях не могут гарантировать стойкость к воздействию ВТСК.

Для выбора нового материального исполнения специалистам ПАО «Славнефть-ЯНОС» пришлось обратиться к зарубежным нормативным документам и литературным данным [14 - 19]. В первую очередь были проанализированы стандарты API и NACE по рассматриваемой проблеме.

Основой для выбора сталей в условиях ВТСК при отсутствии водорода являются модифицированные кривые Маккономи. Согласно графикам, наиболее эффективной защитой стали от ВТСК является легирование хромом, что обусловлено формированием на поверхности двухслойных защитных пленок. Рыхлый наружный слой состоит из сульфидов железа, хрома не содержит и склонен к отслаиванию. Под ним образуется плотный внутренний слой, который прочно сцеплен с основным металлом. Этот слой имеет шпинельную структуру, состоит из смешанных сульфидов железа и хрома, причем процентное содержание хрома в пленке может быть выше его содержания в основном металле [11]. Например, скорость коррозии стали с содержанием хрома 9% по крайней мере в 2 раза ниже в условиях ВТСК, чем стали с содержанием хрома 5%.

Систематизированные данные о зависимости скорости коррозии от температуры по кривым Маккономи для сталей с содержанием хрома 5% и содержанием хрома 9% приведены в стандарте API RP 581.

Кроме того, согласно п.7.2.2 API RP 939-C однозначно рекомендовано, что при температуре свыше 325°C необходимо применять сталь 9Cr-1Mo. Аустенитные стали серии 300, с еще более высоким содержанием хрома, также являются стойкими к ВТСК, но их применение нецелесообразно на установках первичной переработки нефти в связи с их склонностью к хлоридному коррозионному растрескиванию.

Установки первичной переработки нефти являются основой любого НПЗ. Они предназначены для получения базовых дистиллятов и остаточных продуктов, из которых при дальнейшей переработке получают товарные нефтепродукты. Поэтому от

работоспособности оборудования этих установок в значительной степени зависит эксплуатация всех последующих производств. Таким образом, на основании всех изученных материалов, специалистами ПАО «Славнефть-ЯНОС» было предложено заменить проблемные трансферные трубопроводы и радиантные змеевики печей на сталь 9Cr-1Mo. Работы по замене на ПАО «Славнефть-ЯНОС» были начаты в 2016 году и в настоящее время продолжаются, что позволяет надеяться на безаварийную эксплуатацию установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Глаголева О. Ф., Капустин В. М.** — Нефтехимия. — 2018. — Т. 58. — № 1. — С. 3–10.
2. **Сухотин А. М., Арчаков Ю. И.** Нефтеперерабатывающая промышленность. — Л.: Химия, 1990. — С. 106–107.
3. **Бурлов В. В.** — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2016. — №3. — С. 66.
4. **Карпов Н. В., Вахромов Н. Н., Дутлов Э. В. и др.** — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2019. — № 2. — С. 3–5.
5. Пат. 2664652 (РФ).
6. Пат. 2381257 (РФ).
7. Пат. 2691760 (РФ).
8. Пат. 2691761 (РФ).
9. **Никитин А. А., Карасев Е. Н., Дутлов Э. В. и др.** — Нефтепереработка и нефтехимия. - 2014. — № 9. — С. 19–22.
10. Пат. 2417248 (РФ).
11. **Сухотин А. М., Шрейдер А. В., Арчаков Ю. И.** Коррозия и защита химической аппаратуры. — Л.: Химия, 1974. — С. 138–143.
12. **Вартапетян А. Р., Зуйков А. А., Монахов А. Н. и др.** — Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». — 2016. — №4. — С. 2–3.
13. **Mazgarov A. M., Nabiev A. I.** Technology of hydrogen sulphide and mercaptans removal from crude oil and gas condensate. — Kazan: KSU, 2015. — 38 p.
14. API Recommended Practice 571 – Damage Mechanism Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry.
15. API RP 939-C. Guidelines for Avoiding Sulfidation (Sulfidic) Corrosion Failures in Oil Refineries.
16. **Groysman A.** — Koroze a ochrana — 2017. — №61 (3). — P. 110–111.
17. NACE Publication 34103–2014. Overview of Sulfidation (Sulfidic) Corrosion in Petroleum Refining Hydroprocessing Units.
18. API RP 581. Risk-Based Inspection Methodology.
19. **Raul B. Rebak.** — Corros Rev. — 2011. — № 29. — P. 123–133.

УДК 658.562

Пушкарева Ю.Д., Богомолов Б.Б.

МОДЕЛИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЗНАНИЙ В СИСТЕМЕ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

Пушкарева Юлия Дмитриевна, студентка 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: pushkaryowa@yandex.ru;

Богомолов Борис Борисович, к.т.н., доцент, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет, Москва, Россия, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Система менеджмента качества является важнейшей частью нефтеперерабатывающих производств. На каждый выделенный процесс разработана документированная процедура системы менеджмента качества, которая содержит порядок осуществления данного процесса. В результате работы были определены модели представления знаний в системе менеджмента качества.

Ключевые слова: система менеджмента качества, нефтепродукты, контроль.

MODELS OF KNOWLEDGE REPRESENTATION IN THE QUALITY MANAGEMENT SYSTEM OF PRODUCTS OF OIL REFINING PRODUCTIONS

Pushkareva J.D., Bogomolov B.B.

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

The quality management system is the most important part of the oil refining industry. For each selected process, a documented procedure for the quality management system has been developed, which contains the procedure for implementing this process. As a result of the work, models of knowledge representation in the quality management system were determined.

Keywords: quality management system, oil products, control.

Нефть, газ и нефтепродукты долгие годы занимают лидирующие позиции в товарной структуре международной торговли, что существенно опережает все другие товары и статьи экспортно-импортных операций. Это определяет их ключевую роль в мировом коммерческом энергобалансе. В 2019 г. общий объем первичной переработки нефтяного сырья на нефтеперерабатывающих предприятиях России составил 285,1 млн тонн.

Повышение качества выпускаемых в России нефтепродуктов обеспечение их конкурентоспособности на мировом рынке является одним из факторов, обеспечивающих развитие и совершенствование нефтеперерабатывающих предприятий (НПЗ). В связи с этим возникает необходимость в разработке новых и модернизации существующих технологий переработки нефти, обеспечивающих получение нефтепродуктов требуемого качества. Модернизация НПЗ России неразрывно связана с проблемой совершенствования технологического (операционного) и лабораторного контроля нефтепродуктов для своевременного и достоверного представления данных об их качестве и поддержания качества системами управления технологическими процессами [1].

Управление качеством на предприятии должно носить комплексный характер, что является залогом улучшения качества выпускаемой продукции при эффективном использовании материальных, энергетических, технологических и эксплуатационных ресурсов производства. Для этого необходима разработка методического обеспечения на основе требований ИСО 9001 «Системы менеджмента качества», ИСО 9004 «Качество организации». Руководство по достижению устойчивого успеха организации», использующего алгоритмы структурного

анализа и управления химико-технологическими системами.

При производстве нефтепродуктов контроль качества осуществляется технологами по показателям технологических процессов и силами лабораторий технического контроля заводов на всех стадиях производства продукции. Для реализации контроля используется алгоритм управления, состоящий из этапов [2]:

- входной контроль качества сырья, реагентов и вспомогательных материалов, катализаторов и адсорбентов, присадок, используемых для производства продукции;
- контроль качества товарной продукции;
- ходовой контроль качества потоков технологических объектов;
- контроль качества товарной продукции при ее отгрузке потребителям;
- контроль качества нефтепродуктов на НПЗ, нефтебазах, топливозаправочных комплексах, АЗС и испытания в рамках проведения производственных обследований технологических объектов;
- оценка уровня качества продукции по установленным показателям качеств. Указанные процессы задокументированы в установленном порядке. На каждый выделенный процесс разработана документированная процедура системы менеджмента качества, которая содержит порядок осуществления данного процесса. Менеджмент качества необходим для проверки соответствия показателей действующей нормативно-технической документации на производство, выявления причин снижения качества, выдачи рекомендаций по их устранению и проверка их

выполнения. При выявлении некондиционных нефтепродуктов принимается решение о путях и методах восстановления их качества с оформлением соответствующего акта.

Важной особенностью нефтеперерабатывающих производств является нестабильность характеристик сырья и многоассортиментность продукции. При этом, режим переработки зависит от характеристик сырья и плана выпуска продукции. Однако, в связи с тем, что не удается оперативно анализировать состав сырья и расчетным путем определять параметры технологических режимов, управление переработкой нефти обычно ведется с большими запасами по показателям качества на основе правил принятия решений, реализуемых с использованием экспертных систем [3].

Управление процессами технологии, как правило, производится в соответствии с технологическим регламентом, в котором оговариваются условия для режимных параметров ведения процесса и нормируются показатели качества получаемых продуктов. Целью управления является обеспечение максимального выхода продуктов заданного качества из поступающего на установку сырья. Полупродукты, выработанные на установках первичной переработки нефти, являются сырьем для последующих ступеней переработки. В связи с этим, качество этих полупродуктов во многом определяет качество и количество товарной продукции, получаемой в процессе всего производства.

Информацией, на основе которой осуществляется формирование управляющих воздействий, является: ограничения на значения параметров технологического режима, значения нормируемых показателей качества продуктов и показателей эффективности процесса. Правила восстановления качества, включаемые в базу знаний экспертной системы, представляются в формате:

- Если (необходимо повысить октановое число бензина после установки вторичной переработки) то (смешение продукта с бензином той же марки, имеющим запас качества).
- Если (превышение содержания механических примесей в нефтепродукте) то (отстаивание в буферной емкости с последующим фильтрованием и перекачкой в чистый резервуар).
- Если (в исходном сырье превышено содержание воды) то (отстаивание с сепарацией сырья)

При использовании для получения значений показателей качества продуктов лабораторных анализов отбираемых проб принципиальная периодичность и затрачиваемое время на лабораторные анализы при подобной организации информационной подсистемы не обеспечивают возможности оперативного управления и поддержания высоких показателей эффективности. Качество управления, в этом случае, сильно зависит от субъективного фактора, который проявляется при отборе пробы продукта, проведении лабораторных

анализов, внесении управляющих воздействий, и колеблется, примерно, на порядок в зависимости от знаний и опыта оперативного персонала.

Для принятия управляющих решений по результатам лабораторного анализа нефтепродуктов используется база знаний, правила в составе которой представляются в виде:

- Если (после переработки большой выход тяжелой фракции) то (увеличение нагрузки на установку коксования).
- Если (выявление отклонений в структуре продукта от нормы) то (анализ и корректировка конкретных процессов переработки).

Одной из особенностей процессов нефтепереработки является зависимость показателей качества продуктов и показателей эффективности производства от характеристик поступающей на установку нефти. Компонентный анализ образца конкретной нефти, позволяющий определить качество получаемых продуктов и полупродуктов, даёт возможность выбрать технологические режимы производства, обеспечивающих требуемое качество нефтепродуктов. Правила, связывающие характеристики нефти и технологические режимы представляются в виде:

- Если (температура кипения до 350°C, значит в составе сырья высокий процент светлой - бензиновой фракции) то (лучше всего получать топливо, соответственно, увеличение нагрузки на установку риформинга, где фракция насыщается ароматическими смесями).
- Если (в составе сырья высокий процент тяжелых газов) то (увеличение нагрузки на установку каталитического крекинга).
- Если (в составе сырья высокий процент содержания серы) то (увеличение нагрузки на установку гидроочистки).

Задачи эффективного управления процессами нефтепереработки в условиях возрастающих требований к качеству нефтепродуктов требует алгоритмизации задачи менеджмента качества, результат которого зависит от управления технологическими процессами, рационального использования материальных и природных ресурсов, повышения эффективности бизнес-процессов, экологической безопасности производств и сокращения эксплуатационных затрат НПЗ. Важнейшим элементом таких алгоритмов является экспертная система управления качеством нефтепродуктов путем изменения технологических показателей НПЗ.

Список литературы

1. Алаторцев Е.И. Автоматизация контроля качества нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. - №8. – С. 47-49.
2. Голованов Ю.В., Храпов Д.В. Система управления качеством // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. - №8. – С. 10-12.
3. Муртазин Т.М. Ситуационное моделирование технологических процессов нефтепереработки при оперативном управлении по показателям качества продуктов: дис. канд.тех.наук. –Уфа, 2000.

УДК 667.6

Шарапова И.И., Меньшиков В.В., Болдырев В.С., Новикова А.А.

УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ИННОВАЦИЯМИ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ИНДУСТРИИ

Аспирант Шарапова И.И.¹, д.т.н., профессор Меньшиков В.В.¹, магистрант Новикова А.А.¹.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

E-mail: sii.96@mail.ru

к.т.н., доцент Болдырев В.С.².

²ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана», Россия, Москва, 105005, ул. 2-я Бауманская, дом 5.

E-mail: veniamin_bk@mail.ru

В статье рассмотрены основные принципы управления технологическими инновациями в сфере производства лакокрасочных материалов. Выделены наиболее характерные направления в «пейнт-технологий» в лакокрасочной индустрии. Приведен пример управления технологическими инновациями в лакокрасочных производствах.

Ключевые слова: пейнт-технологии, лакокрасочные материалы, управления технологическими инновациями, рынок производства ЛКМ, химико-технологические системы (ХТС).

MANAGEMENT OF TECHNOLOGICAL INNOVATIONS IN THE PAINT INDUSTRY

Sharapova I.I.¹, Menshikov V.V.¹, Boldyrev V.S.², Novikova A.A.¹.

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

²N. Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

The article considers the basic principles of management of technological innovations in the field of paint materials production. The most characteristic directions in "paint technologies" in the paint and varnish industry are highlighted. An example of control of technological innovations in paint and varnish production is given.

Key words: paint-technology, paint material, technological innovation management, production market LKM, chemical-engineering system (XTS).

Введение

За последние несколько лет, рынок в сфере производства лакокрасочных материалов меняется в зависимости от спроса, это всё связано с глобальными изменениями мирового рынка в следующих отраслях промышленности:

- транспортное машиностроение;
- железнодорожная отрасль;
- сельхозмашиностроение;
- электротехника;
- металлургия;
- авиационная промышленность;
- судостроение;
- нефтегазовая и химическая промышленность.

В России насчитывается от 40 % до 50 % машин и различных сооружений, эксплуатируемых в агрессивных средах, 30 % в слабоагрессивных средах и лишь 10 % металлических изделий не требуют антикоррозионной защиты. Основные потребители: заводы металлоконструкций, строительные организации, нефтегазодобывающие и перерабатывающие предприятия, предприятия-подрядчики, занимающиеся обслуживанием объектов инфраструктуры – мостовые сооружения, вышки линий электропередач, вышки сотовой связи и многое другое. Доли крупнейших отраслей, потребляющих ЛКМ промышленного применения по отраслям, представлены на рисунке 1.

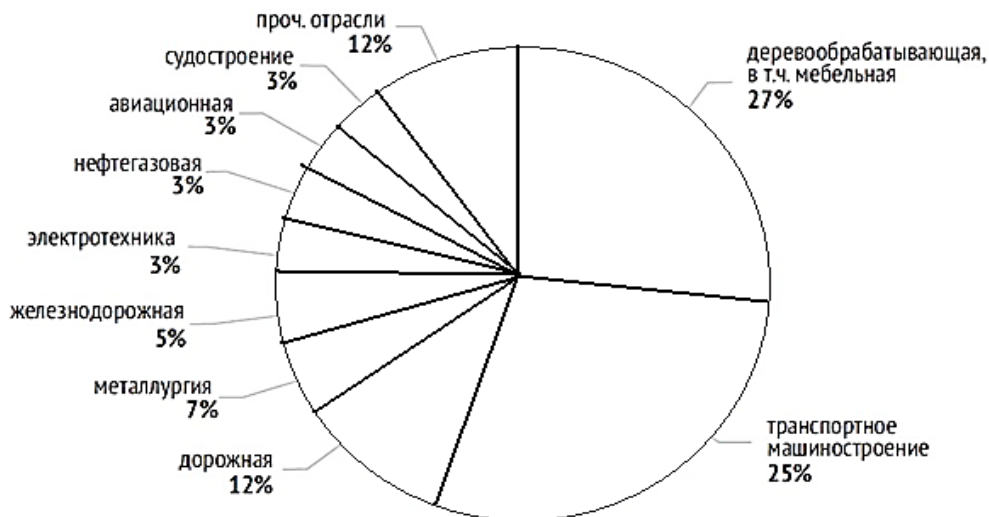


Рисунок - 1 Структура рынка ЛКМ в Российской Федерации, использующие в промышленных отраслях, в %.

Рынок индустриальных ЛКМ можно сегментировать в зависимости от вида материала и направления использования.

Существует два подхода к сегментированию рынка индустриальных ЛКМ:

- по отраслям промышленности;
- по видам материалов и направлению использования.

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, поэтому основная задача предприятий создание гибкости в управлении выбора лакокрасочных материалов для промышленного применения.

Экспериментальная часть

Проектирование химических производств носит системный характер и включает целый ряд социально-организационных и инженерно-технических стадий.

При разработке проекта и управлении процессами проектирования используется математическое моделирование, оптимизация технологических процессов и технико-экономический анализ принимаемых проектных решений. Процесс разработки проекта включает систему проектных процедур, решающих типовые задачи, характеризующиеся определенными целями и результатами, исходными данными и ресурсами проекта. В основе проектирования промышленных предприятий является технология производства.[1]

Основные задачи проекта — это создание гибкого и экономически эффективного предприятия.

Экономическая эффективность предприятия характеризует сроки выполнения проекта.

Гибкость промышленного предприятия, показывает способность предприятия подстраивать

технологии, оборудование и структуру под изменение рынка сбыта или перестройки предприятия.

В начале 2000-х годов на совместном заседании Международной ассоциации производителей и потребителей лакокрасочных материалов и пигментов (МАПП), Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и представителей Миннауки была принята концепция наукоемких «пейнт-технологий», обобщающая наукоемкие технологии в производстве и применении лакокрасочных материалов (ЛКМ) и характеризующая научно-технический прогресс в области окраски поверхностей и создания защитно-декоративных покрытий. [1,2]

Выделены наиболее характерные направления «пейнт-технологий»:

- экологически безопасные ЛКМ (водные, порошковые, с высоким сухим остатком, радиационного отверждения);
- современные технологии антикоррозионной защиты металлоизделий, 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, ракетно-космическая отрасль и др.).

Пэйнт-технологии» имели непосредственное отношение к «критическим технологиям федерального уровня» носят межотраслевой характер и обеспечивают решение технологических, социальных, экологических проблем в машиностроении, строительстве, на транспорте и во многих других областях реального

сектора экономики. Значение «пэйнт-технологий» определяется возможностью их использования для решения ряда важных социально-экономических проблем.

Перечисленные направления «пэйнт-технологий» дали возможность лакокрасочной отрасли России, где имеется высокий научно-технический задел, позволяющий развивать отрасль на высоком уровне, находиться в русле мировых тенденций. [2]

Большинство задач, связанных с совершенствованием и развитием технологических решений в химическом производстве, в частности и в лакокрасочной отрасли, помимо технологических аспектов учитывает лишь финансовую оценку решений. При этом не учитываются важные задачи управления, оценивающие проблемы инновационного, организационного, производственного и информационного менеджмента. [4]

В свою очередь, развитие моделирования бизнес-процессов предприятий и организаций позволяет решить множество задач менеджмента, но практически не учитывает технологические особенности моделируемых объектов. Использование принципов моделирования бизнес-процессов при планировании, проектировании, управлении и прогнозировании работы объектов химической технологии позволит комплексно решать организационно-экономические задачи с учетом технологических особенностей промышленных объектов.

Главная цель моделирования *химико-технологических систем* (ХТС) – создание эффективного инструмента управления их функционированием. Результат использования модели – информация, необходимая для формирования и принятия управленческих решений.

Исследования моделирования бизнес-процессов в области химической технологии проводятся в России и за рубежом, но связаны в основном с моделированием отдельных бизнес-процессов обеспечения ресурсами производства. [3]

Организационно-технологическое моделирование систем нанесения лакокрасочных покрытий состоит из следующие этапов:

- разработка состава ЛКМ для различных областей применения;
- разработка инженерно-аппаратурной структуры ХТС нанесения лакокрасочных покрытий;
- моделирование и расчёт технологических процессов подготовки поверхности сложных изделий перед окрашиванием, окраски и сушки изделия;
- проектирование технологического оборудования для производства и нанесения ЛКМ;
- выполнение требований стандартов при разработке современных технологических процессов окрашивания;
- разработка методов испытания качества ЛКМ и покрытий.

Методика организационно-технологического моделирования и концепция «пэйнт-технологий» применяются в управлении проектами по разработке и внедрению ЛКМ и окрасочных химико-технологических систем на НПО «ЛКП». Методика используется научным и проектно-технологическим отделами, конструкторским бюро, машиностроительным заводом, коммерческим подразделением, входящими в структуру НПО.

Предложенная методика применяется при решении задач разработки ключевых этапов бизнес-процесса жизненного цикла сложных ХТС окрашивающих производств (планирование выпуска продукции и выбора рациональной технологии; управление бизнес-процессом проектирования).

Согласно концепции «пэйнт-технологий», основной вектор развития НПО «ЛКП» был направлен на разработку современного прогрессивного и экологически чистого, энерго- и ресурсосберегающего ассортимента ЛКМ промышленного назначения, обладающих высокими защитно-декоративными и другими специальными свойствами, эффективных средств подготовки поверхности перед окрашиванием, освоение новых и реинжиниринге существующих технологических процессов окрашивания.

На примере работ, реализуемых в научно-производственном объединении лакокрасочной отрасли (НПО «ЛКП») показан данный комплексный подход организационно-технологического моделирования и концепции «пэйнт-технологий» в применении на участке отладки технологий производства промышленных лакокрасочных материалов.

Основной идеей концепции была отработка технологии разработки баз под колеровку эмалей или грунт-эмалей, а также колерующих паст. Экспериментальная продукция основывалась на сходимость таких показателей, как вязкость, массовая доля нелетучих веществ, плотность, проведены Rub-Out тесты для каждой партии. Данные партии были взяты за эталон для дальнейшего производства на промышленном участке, с целью их использования на участке отладки технологий производства промышленных лакокрасочных материалов.

Данный участок представляет собой комплекс оборудования для производства эмалей и грунт-эмалей промышленного назначения. Целью данного участка является создание уникальных рецептур, не нуждающихся в последующей колеровке цвета. Сходимость цвета продукта от партии к партии достигается за счет использования стабильных баз под колеровку и колерующих паст с уникальными показателями качества, имеющих определенную величину.

Произведенные на участке эмали и грунт-эмали – это двухкомпонентные полиуретановые системы, состоящие из основы (компонента А) и отвердителя (компонент Б).

Покрытия на их основе обладают высокими декоративными свойствами, имеют отличные

физико-механические свойства, такие как ударопрочность, абразивность, эластичность, стойкость к истиранию и т.д.

Они применяются для окрашивания наружных поверхностей, а также поверхностей всех видов грузового железнодорожного подвижного состава, металлоконструкций и изделий из пластика, стеклопластика, алюминия и оцинкованной стали в машиностроении, строительстве, авиастроении, для ремонтного окрашивания транспортных средств, дорожной техники, объектов промышленного и гражданского строительства, эксплуатируемых в открытой промышленной атмосфере умеренного, холодного, тропического и морского климата.

На участке отладки промышленных технологий производства лакокрасочных материалов используется следующее оборудование:

1. *Диссольвер DISPERMAT CN F2.*

Данный прибор может использоваться для приготовления разного объема смесей, и может применяться в таких областях как проведение разработок, исследовательских работ, а также для контроля качества производимого продукта.

2. *Бисерная мельница с охлаждающей корзиной типа PSB-2_3,0F_UL_Ex1.*

Мельница с охлаждаемой корзиной типа PSB-2_3,0F_UL_Ex1 служит для смешивания и растирания суспензий, причем для растирания годятся только порошкообразные пигменты.

3. *Автоматический дозатор COROB D300.*

COROB D300 представляет собой автоматический дозатор с 16 канистрами для колорантов.

4. *Гирскопическая мешалка COROB CLEVER mix 10.*

Машина спроектирована и изготовлена для автоматического перемешивания лаков и красок – не относящихся взрывоопасным, содержащихся в пластиковых или металлических банках или ведерках.

Принцип работы участка основывается на то, что с помощью диссольвера и бисерной мельницы производятся экспериментальные партии баз под колеровку и колерующих паст, которые впоследствии служат эталоном для производства на промышленном участке. Базы и пасты, произведенные на промышленном участке, возвращаются на участок отладки, где создаются уникальные рецептуры производства эмалей и грунт-эмалей методом база-паста. Данный метод имеет ряд преимуществ перед производством методом «прямого цвета», а именно:

- быстроту производства;
- малоотходность.

Малоотходная схема производства лакокрасочных материалов является ключевой для данного участка, она позволяет не только заботиться об экологии, но и реализует коммерческие интересы предприятия.

Быстрота выпуска продукции напрямую зависит от времени, необходимым для проверки качества получаемого лакокрасочного материала и получаемого с помощью него покрытия. Проверка показателей качества происходит на каждом этапе в отделе контроля качества, а также ЛКМ могут быть изготовлены под образец заказчика как по цвету, так и по остальным показателям.

Показанная выше методика, на примере участка отладки технологий производства промышленных лакокрасочных материалов носит межотраслевой характер и обеспечивает решать следующие задачи «пэйн-технологии»: создание уникальных технологий в создании ЛКМ и решить не только экологические проблемы, но и реализовать коммерческие интересы предприятия.

Заключение

Управление технологическими инновациями позволяет решить большинство задач, связанных с совершенствованием и развитием технологических решений в химическом производстве, в частности в лакокрасочной отрасли. Рассмотренная выше методика организационно-технологического моделирования и концепция «пэйн-технологий» применимая в управлении проектами по разработке и внедрению ЛКМ показана на примере участка отладки технологий производства промышленных лакокрасочных материалов позволяющий реализовать коммерческие интересы предприятия.

Список литературы

1. Меньшиков В.В., Богомолов Б.Б., Быков Е.Д., Аверина Ю.А., Рыбина Е.О., Курбатов А.Ю. Основы проектирования окрасочных производств. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – 132 с.
2. Меньшиков В.В., Рыбкина В.А. Концепция инновационных пэйн-технологий и ее практическая реализация// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. - № 5. – С. 49-55.
3. Болдырев В.С., Меньшиков В.В., Богомолов Б.Б., Кузнецов С.В., Шарапова И.И. Алгоритм проектирования технологической линии нанесения лакокрасочных покрытий// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2020. - № 12. – С.46.
4. Информационно-технологический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС С 35-

УДК 001.57:667.6

Елистраткина В. О., Меньшиков В. В., Зубарев А. М., Абузярова Ю.Р., Болдырев В.С.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В СОЗДАНИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

Елистраткина Валерия Олеговна – аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии
Меньшиков Владимир Викторович – профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии
Абузярова Юлия Равилевна – студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
abuzyarova.juli@mail.ru

Зубарев Андрей Михайлович – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Болдырев Вениамин Станиславович – доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана
ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 105005, г. Москва, улица 2-я Бауманская, д. 5, к. 1

В статье рассмотрены характеристики эффективности химического и технологического оборудования, задачи цикла производства порошковых красок, системы автоматизированного проектирования, бизнес-процесс производства порошковых красок и их производственная линия.

Ключевые слова: эффективность химического и технологического оборудования, цикл производства порошковых красок, программное моделирование процессов, САПР, бизнес-процесс производства.

APPLICATION OF INSTRUMENTAL METHODS IN CREATION OF CHEMICAL ENGINEERING SYSTEMS FOR PRODUCTION OF POWDER PAINTS

Elistratkina V. O¹., Menshikov V. V¹., Zubarev A. M¹., Abuzyarova Y. R¹., Boldyrev V.S².

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

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

The article discusses characteristics of the efficiency of chemical and technological equipment, tasks of the powder paint production cycle, computer-aided design systems, the business process of powder paint production and their production line.

Key words: the efficiency of chemical and technological equipment, the production cycle of powder paints, software modeling of processes, CAD, the business process of production.

Эффективность химического и технологического оборудования характеризуется рядом критериев и, прежде всего, показателей качества продукции, экономии энергии и ресурсов, а также экологической безопасности производства. Как постоянное совершенствование существующих производственных линий, так и разработка новых производственных линий в химической промышленности требуют обширных предварительных исследований в экспериментальных промышленных и лабораторных средах, где происходит автоматизация обработки больших объемов информации и накопление знаний по этой теме, полученных в результате предыдущих опытов в области проектирования и технологий. В то же время в качестве входных данных для проекта часто используются средние физические и химические свойства, кинетические константы, а также технологические и экономические переменные, что может привести к накоплению значительных ошибок в расчетах.

Для достижения поставленной цели следует решить ряд задач. В первую очередь следует рассмотреть теоретические аспекты производства порошковых красок: определить тип порошковой краски, линию производства которой следует модифицировать. В данной работе рассмотрена

производственная линия оксидных порошковых красок. Далее следует изучить методику производства, технологию нанесения, требуемые выходные свойства. Затем рассмотреть этапы производства, технологическую схему и задействованное оборудование. Наконец, выбрать программное обеспечение для реализации процесса автоматизации производственной линии, с помощью которого создать чертеж ее участка.

Предложен способ автоматизированного проектирования установок производства порошковых красок, позволяющий учитывать различный уровень информации о ХТП на этапе его эксплуатации и обеспечивающий автоматизированное выполнение процедур и экономии затрачиваемых ресурсов. Производство ЛКМ и выбор оборудования для него состоит из шести этапов:

- подготовка и дозирование исходного сырья;
- смешение компонентов;
- экструдирование смеси (получение чипсов);
- измельчение чипсов;
- фасовка, упаковка, маркировка;
- контроль качества.

На первом этапе происходит смешение компонентов в однородную массу с помощью специальных миксеров при поддержании

температуры. Во избежание перегрева смеси камеры охлаждаются имеющимися системами охлаждения.

В ходе второго этапа полученная порошкообразная смесь подается в экструдер по конвейеру, в котором происходит плавление всех составляющих и смешение их до однородной массы. Температура плавления сырья, как правило, порядка 110-130°C. Следом расплав пропускают через станок с валиками, которые его раскатывают, с дальнейшим получением ленты, толщиной до 1.5 мм. Заготовку оставляют застывать, а затем загружают в аппарат для измельчения, которое происходит в две стадии:

- ленту нарезают на пластинки 10x10 мм;
- пластинки загружают в дробилку для преобразования в порошок.

Механизм дробилки ударно-центробежный; она имеет просеивающий фильтр для отбраковки крупных частиц, который в последствии отправляются на повторное измельчение.

Продукт, прошедший через сито, поступает в фильтр тонкой очистки, который забирает из смеси порошковую пыль, оставляя только подходящие частицы.

Контроль качества выделяется отдельной стадией по ряду причин.

Подготовка и дозировка сырья. Началом этапа является поступление и приемка сырья на складе завода в контейнеры или мешки по 600 кг. При приемке товара проверяют вес, целостность, внешний вид тары, соответствия названия и количества по накладной, номера партий с сертификатами качества. Далее часть сырья перевозится в место фасовки, а остаток – хранится на складе. В месте фасовки также производится проверка на визуальное соответствие внешнего вида товара заявленным требованиям.

Фасовка сырья зависит от задач производства и может быть произведена мелкими и крупными партиями. Оператор подписывает проверку малой партии цифровым кодом взвешенного компонента и его количество. Затем те же параметры в пропорциях переносятся в большую смесь.

С помощью этого приема (малого премикса) становится возможным дозировать компоненты рецептурного состава в больших количествах. Сырье со склада засыпается в большие бункеры, где оператор большого премикса в соответствии с имеющимися данными загружает чистый мобильный контейнер.

В определенной последовательности с контролем веса отдельные компоненты из емкостей выливаются в емкость (перемешивание в малом премиксе производится вручную). В конце дозирования оператор прерывает и отмечает проверку, в которой указывается номер компонента и его взвешенное количество. Затем контейнер с технологической картой и двумя проверками транспортируется из смесей в место смешивания.

В зависимости от размера мобильного контейнера, загруженного смесью, осуществляется работа промышленных смесителей (миксеров).

Режим микширования устанавливается на таймере панели управления. Во избежание перегрева на головку смесителя подается охлажденная вода. В конце смешивания компонентов готовая смесь (шихта) транспортируется в контейнер к месту экструзии.

Экструдирование смеси. Непрерывное получение расплава выполняется на специальных устройствах, называемых экструдерами. Различные типы экструдеров в основном отличаются по производительности. Обычно экструдер можно разделить на два уровня: верхний и нижний.

Мобильный контейнер с готовой смесью с помощью механических приспособлений поднимается на платформу разгрузочной станции (верхний уровень) и закрепляется на ней пневматическими захватами. Оператор открывает клапан резервуара вручную, и смесь с шнековым конвейером начинает поступать непосредственно в экструдер (нижний уровень). При прохождении регулируемой зоны скорости принудительного нагрева смесь расплавляется и смешивается шнеками экструдера в этом состоянии до однородного состояния.

Температура горячего расплава составляет порядка 110- 1300°C. Он выдавливается из выходного отверстия экструдера и попадает на цилиндры охлаждения, где раскатывается в ленту толщиной 0.5-1.5 мм и затвердевает. Затем ленту подают на дробилку для измельчения в чипсы 10x10 мм. В системе измельчения заданы конечные размеры и вид чешуек.

Установка для измельчения состоит из турбовентилятора, импульсной мельницы-классификатора, циклона с системой разгрузочных шлюзов и системы тонкой очистки. Турбовентилятор задает отрегулированный поток воздуха для переноса чипсов в классификатор, который работает по принципу ударно-центробежного измельчения, а затем воздушный поток подает измельченный продукт в циклон и через систему разгрузочных фильтров на вибросито. Сито позволяет отсечь крупные частицы и отправить их на рецикл для повторного измельчения, а подходящая фракция уходит в зону фасовки.

Смесь воздуха и порошковой пыли из циклона подается в систему тонкой очистки – корпус со встроенными рукавными фильтрами, проходя через которые пыль осаждается, а чистый воздух удаляется в атмосферу. Оставшуюся пыль собирают в полиэтиленовые мешки из пылесборника, замена которых происходит по мере заполнения.

Необходимость программного моделирования процессов обусловлена сложностью, а иногда и невозможностью непосредственного изучения реального объекта (процесса). Гораздо более доступно создание и изучение прототипов реальных объектов (процессов), таких как модели.



Рисунок 1 – Цикл производства порошковых красок

Основным достоинством САПР является более быстрое выполнение чертежей. Конструктор САПР выполняет проекты в 3 раза быстрее, чем без него. Кроме того, повышается точность чертежей. Точность рисования вручную, объективно, определяется остротой зрения проектировщика и толщиной грифеля карандаша. В чертеже, выполненном с помощью САД-сред, любая точка в точке определяется точно, и для более детального представления его элементов любая часть чертежа может быть увеличена. К важным особенностям чертежей, построенных автоматизированным путем, следует отнести повышенное качество конструкций. Качество изображения при консервативном проектировании полностью зависит от возможностей инженера, в то время как плоттер САД отслеживает все линии и тексты независимо от индивидуальных способностей человека.

Многokратное использование чертежей достигается за счет того, что память компьютера хранит библиотеку стандартных символов, геометрических фигур, как и сами чертежи. Состав чертежа включает в себя ряд компонентов, имеющих ту же форму. Сохранение этих компонентов и их повторное использование повышает эффективность проектирования.

AutoCAD содержит специальные инструменты черчения, что позволяет изучать объект в трехмерном пространстве, в динамике.

Скорость исполнения проекта в целом достигается с помощью ускорения вычислений и анализа в проекте. Разнообразие программного обеспечения и позволяют сделать расчет заранее.

В общем случае, проект, созданный автоматизированным путем, имеет более высокий уровень дизайна. Компьютерные инструменты позволяют оптимизировать проектный объект, сортировать параметры.

В результате снижаются и затраты ресурсов на создание проекта, что приводит к повышению экономической эффективности. Инструменты моделирования и анализа в САПР повышают качество прототипа.

Предложен способ автоматизированного проектирования установок производства порошковых красок, позволяющий учитывать различный уровень информации о ХТП на этапе его эксплуатации и обеспечивающий автоматизированное выполнение процедур и экономии затрачиваемых ресурсов.

Построен чертеж внедрения пневмотранспорта, с помощью которого решена задача ликвидации потерь времени на перевозку чипсов с участка экструзии на участок смешения.

С помощью возможностей AutoCAD уточнены и модифицированы предыдущие чертежи, исследовав которые была выявлена, как пример, решенная проблема временных потерь на участке транспортировки чипсов.

Построен бизнес-процесс производства порошковых красок эпоксидного типа, определены его цели, владелец. В качестве бизнес-процесса выступает задача управления эксплуатацией производственных линий. Путем внедрения автоматизированного проектирования для решения задач на производстве порошковых покрытий создана проектная среда для поиска и исправления узких мест и коллизий, что в последствие позволило свести к минимуму временные, экономические и человеческие ресурсы. Решение задачи автоматизации участка производственной линии предложено для реализации для завода AkzoNobel Russia, г. Орехово-Зуево на основе имеющейся информации о производстве.

Список литературы

1. Ильдарханова Ф.И., Миронова Г.А. Автоматизированная система выбора лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты промышленных изделий // Технология лакокрасочных покрытий: Сб. научных трудов. — М.: ЛКМ-пресс, 2007. — С. 49–54.
2. Богомолов Б.Б., Меньшиков В.В., Ершов А.Я. и др. Программное обеспечение расчета камеры для нанесения порошковых красок // Технология лакокрасочных покрытий: Сб. научных трудов. — М.: ЛКМ-пресс, 2007. — С. 63–69.
3. Yang Q., Ma Y., Zhu J. Applying a novel electrostatic dry powder coating technology to pellets (Перевод: Применение новой технологии электростатического сухого порошкового покрытия на гранулы) // European journal of pharmaceuticals and biopharmaceuticals, 2015 – 118 с.
4. Гирфанова Л.Р., Учебное пособие по разработке и оформлению проектно-конструкторской документации в AutoCAD, Уфа: ИНИТ, 2013. - 106 с.

УДК 622.24.06

Аверина Ю.М., Орлов В.А., Пушкарева Ю.Д.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА СПИРТОВОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

Аверина Юлия Михайловна - кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Орлов Вячеслав Андреевич - магистр 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; orlov_slavik@mail.ru

Пушкарева Юлия Дмитриевна - магистр 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО “Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева”,

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

В статье рассмотрена одна из важнейших частей нефтедобывающей промышленности, а именно буровой раствор, который используется при бурении скважин. Мы проанализируем буровой раствор как объект управления, узнаем, как управлять качеством, изучим классификации и требования и определим оптимальный подход к совершенствованию бурового раствора.

Ключевые слова: буровой раствор, совершенствование, качество, скважина, нефть, классификация, требования.

IMPROVEMENT OF ALCOHOL AND HYDROCARBON DRILLING RAR SYSTEM IN ORDER TO IMPROVE PRODUCT QUALITY

Averina J.M.¹, Orlov V.A.¹, Pushkareva J.D.¹.

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

In this article, we will look at one of the most important parts of the oil industry, namely the drilling fluid that is used when drilling wells. We will analyze the drilling fluid as a controlled object, learn how to manage quality, study classifications and requirements, and determine the best approach to improving the drilling fluid.

Key words: drilling mud, improvement, quality, well, oil, classification, requirements.

Введение

При бурении, внутри скважины жидкость циркулирует без перерыва. Раньше она рассматривалась как средство для выноса шлама. В настоящее время, буровой раствор стал главным фактором, обеспечивающим безаварийное и качественное бурение. Он выполняет огромное количество функций, направленных на экономичное, эффективное и безопасное бурение. От качества раствора зависит способность выполнять свои функции в разных условиях, а значит, и срок службы скважины. Именно поэтому раствор должен иметь определенные параметры, чтобы противостоять осложнениям породы, которая встречается при разбуривании скважины. Многообразие условий бурения не позволяют создать универсальный раствор, следовательно совершенствование методов управления свойствами буровых растворов представляет собой важную промышленную задачу.

Качество буровых растворов

Проблема повышения качества в бурении непроходящая, ей посвящен ряд научных исследований. Однако за многие десятилетия исследований методологический подход к оценке качества скважин и решению проблемы качества в

бурении в целом, в отличие от ряда других отраслей промышленности, остался прежним.

Качество – это совокупность характеристик продукции (в данном случае показателей свойств бурового раствора) обуславливающих его пригодность удовлетворять установленные и предполагаемые потребности. Обоснование выбора свойств буровых растворов, определяющих эффективность выполнения ими требуемых в тех или иных геолого-технических условиях бурения функций, а также установление допустимых пределов изменения показателей выбранных свойств (регламента) в процессе бурения – важнейшие задачи этапа проектирования технологии промывки скважин.

Успех бурения скважин в значительной степени зависит от состава и свойств буровых растворов, которые должны обеспечивать безопасность и безаварийность ведения работ при высокой скорости бурения и качественном вскрытии продуктивного пласта [1].

Конечно же, применение буровых растворов с регулируемыми свойствами контролируется ГОСТами и правилами безопасности, такими как ПБ 08-624-03, или ГОСТ Р ИСО 9001-2015.

Совершенствование буровых растворов

Задача совершенствования буровых растворов предполагает уменьшение ситуаций, когда удовлетворение ограничений в целях предупреждения осложнений существенно ухудшает процесс углубления. Растворы по специфическим функциям предупреждения осложнений, связанных с их взаимодействием с разбуиваемыми породами, подразделяют на ингибирующие (относительно стенки скважины) и недиспергирующие или флокулирующие (относительно шлама), а по способности сохранять свои свойства — на неингибированные (пресные, несолестойкие, нетермостойкие, нетермосолестойкие) и ингибированные.

Можно считать, что наиболее целесообразно деление растворов по типам в соответствии с компонентным составом при условии установления роли каждого из компонентов в формировании их свойств [2]. Так, присутствие солей в растворе будет необходимым условием, например, его ингибированности к воздействию хемогенных пород и ингибирующего действия по отношению к размокаемым глинам. Наличие соли, как следствие, должно повлечь за собой необходимость присутствия в растворе солестойкого реагента [3].

Классификация буровых растворов

В России первоначальная классификация буровых растворов основывалась на их назначении и использовалась при проведении геологоразведочных работ. Они подразделялись на: БР для нормальных геологических условий бурения (вода, некоторые водные растворы, нормальные глинистые растворы) и для осложненных геологических условий бурения. Существует классификация по основному эффекту, достигнутому химической обработкой: солестойкие растворы; термостойкие растворы; термосолестойкие растворы; ингибирующие растворы. Классификация БР по способу приготовления подразделяет их на естественно-наработанные (самозамес) и искусственно-приготовленные. В отечественной практике заслуживает внимание классификация по Паусу, в основе которой лежат следующие факторы: состав разбуиваемых пород; проницаемость; наличие солей; температура забоя; устойчивость стенки скважин; пластовое давление.

Требования к буровому раствору

Рассмотрим наиболее общие требования, которые необходимо применять к буровым растворам всех типов и, прежде всего, к растворам на водной основе, с помощью которых бурится основной объем глубоких нефтегазовых скважин [4]. Для обеспечения высоких скоростей бурения скважин к буровым растворам можно предъявить следующие основные требования:

- жидкая основа растворов должна быть маловязкой и иметь небольшое поверхностное натяжение на границе с горными породами;
- концентрация глинистых частиц в твердой фазе раствора должна быть минимальной, а

- средневзвешенное по объему значение плотности твердой фазы — максимальным;
- буровые растворы должны быть недиспергирующимися под влиянием изменяющихся термодинамических условий в скважинах и иметь стабильные показатели;
- буровые растворы должны быть химически нейтральными по отношению к разбуиваемым породам, не вызывать их диспергирование и набухание;
- буровые растворы не должны быть многокомпонентными системами, а используемые для регулирования их свойств химические реагенты, наполнители и добавки должны обеспечивать направленное изменение каждого технологического показателя при неизменных других показателях;
- смазочные добавки должны составлять не менее 10 %.

Заключение

Основываясь на вышеприведенной статье и ознакомившись с базовыми знаниями о буровых растворах, можно сделать вывод, что область совершенствования буровых раствором во многом зависит от места добычи и скважины, от земляных пластов и качества породы. Нельзя сделать универсальный буровой раствор для всех видов скважин, но, разобравшись с определенным типом пород, на основе знаний можно усовершенствовать буровой раствор и получить желаемое качество, следовательно сделать бурение быстрее, эффективнее и экономичнее.

Список литературы

1. Абдуллин Р.А. Новые технические средства и технологические процессы, обеспечивающие снижение стоимости бурения скважин и охрану окружающей среды // Обзорная информация. Серия «Бурение газовых и газоконденсатных скважин». - М.: Изд-во ВНИИЭгазпром, 1990. - 52 с.
2. Агабальянц Э.Г. Промывочные жидкости для осложненных условий бурения. - М.: Недра, 1982. - 184 с.
3. Иогансен К. В. Спутник буровика: Справочник.-3-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 1990. - 303 с.
4. Бадаева О.Н. Влияние строительства скважин на окружающую среду // Науч.-техн. инф. сборник «Экономика и управление нефтегазовой промышленности». - М.: Изд-во ВНИИОЭНГ, 1992. - № 4. - С. 11 - 14.
5. Методика выбора комплекса мероприятий для предупреждения и ликвидации осложнений, связанных с нарушением устойчивости пород в процессе бурения / РД 39-0147009-723-88. - Краснодар: ВНИИКРнефть, 1988. - 97 с
6. Аветисян Н.Г., Бондаренко Л.Н., Пашинян Л.А. Зависимость показателя фильтрации буровых растворов от температуры и перепада давления // Совершенствование техники и технологии промывки скважин. - Краснодар: Изд-во ВНИИКРнефть, 1988. - С. 28 - 34.

УДК 000.00

Куценко А.С., Аверина Ю.М., Ермоленко Б.В., Солдатенко М.В.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Куценко Андрей Сергеевич – магистр 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; kutsenkoa@muctr.ru.

Аверина Юлия Михайловна - кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

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

Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;

Солдатенко Мария Владимировна – магистр 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; msoldatenok_@muctr.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

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

В статье рассмотрены основные производители азотных удобрений, приведены ключевые характеристики рынка данных удобрений, а также отображены показатели воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: азотные удобрения, экспорт удобрений, импорт удобрений, экологические показатели.

ECOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS OF NITROGEN FERTILIZER PRODUCTION

Kutsenko A.A.¹, Averina J.M.¹, Ermolenko B.V.¹, Soldatenok M.V.

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

The article considers the main producers of nitrogen fertilizers, provides key characteristics of the market of these fertilizers, and also displays indicators of environmental impact.

Keywords: nitrogen fertilizers, export of fertilizers, import of fertilizers, environmental indicators.

Введение

Тремя важнейшими химическими элементами, обеспечивающими питание растений, являются азот, фосфор и калий. Поэтому минеральные удобрения подразделяют на азотные, калийные и фосфорные. Производство азотных удобрений напрямую связано с аммиаком, так как он обеспечивает наличие азота в синтезируемых соединениях, также он сам по себе является удобрением [1]. На данный момент наибольшие объемы производства минеральных удобрений приходятся на такие виды, как карбамид и аммиачная селитра (азотные удобрения), хлорид калия (калийные удобрения), аммофос, диаммофос и сложные удобрения (NPK) [2].

В России крупнейшие компании сектора объединены в Российскую ассоциацию производителей удобрений. В неё входят такие производители азотных удобрений, как ОАО «Акрон», ОАО «Минеральнохимическая компания», «ЕвроХим», ЗАО «ФосАгро АГ», ОАО «КуйбышевАзот», ООО «Менделеевсказот», ОАО «Минудобрения» (г. Россошь), ОАО «СИБУРМинудобрения» [3]. Рынок азотных удобрений является наиболее конкурентным. Крупнейший производитель «ЕвроХим» имеет долю в 25% и проводит модернизацию своих производств, запуская такие проекты, как АО «Аммоний» в Республике Татарстан. Вследствие высокой конкуренции и отсутствия естественных монополий,

сектор активно развивается и максимизирует отдачу своих производственных мощностей.

Воздействие на окружающую среду

Производства азотных удобрений оказывают негативное воздействие на окружающую среду, совершая выбросы влажного пара, содержащие аэрозольные частицы аммиака и аммиачной селитры, в случае производства аммиачной селитры. Сбросы предприятий связаны с мероприятиями по промывке оборудования. Также предприятия размещают твердые отходы либо на своих оборудованных площадках, либо передавая их оператору по обращению с отходами. В качестве примера эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду, приведены данные о выбросах, сбросах и размещениях для установки по производству аммиачной селитры АС-72, которая является наиболее распространённой, в таблицах 1,2,3 соответственно.

Таблица 1. Выбросы агрегата АС-72 [4].

Выбросы		
Наименование	Единица измерения	Средняя масса выбросов после очистки на тонну продукции
NH ₄ NO ₃ (Аммиачная селитра)	кг/т	1,77
NH ₃ (Аммиак)	кг/т	0,68

Таблица 2. Сбросы агрегата АС-72 [4].

Сбросы		
Наименование	Единица измерения	Средняя масса сбросов после очистки на тонну продукции
Аммоний-ион (NH ⁴⁺)	мг/л*	6
Нитрат-анион (NO ³⁻)	мг/л*	30

* размерность указана в мг/л, поскольку количество сточных вод может варьироваться, и отобразить объемы содержащиеся в них ЗВ в кг/т не представляется возможным

Таблица 3. Твердые отходы агрегата АС-72 [4].

Твердые отходы		
Наименование	Единица измерения	Средняя масса твердых отходов после очистки на тонну продукции
Отработанные промышленные масла	кг/т	0,0063
Шлам (нерастворенный осадок)	кг/т	0,2
Шлам магнетита	кг/т	4,122

Показатели экспорта и импорта

Показатели экспорта и импорта дают представления об обеспеченности внутреннего рынка, а также об ориентированности производителей на международные рынки или на поставку товаров внутри страны. Используя данные Росстата и Федеральной таможенной службы составлена табл. 1 и ее графическое отображение рис. 1.

Таблица 4. Экспорт и импорт азотных удобрений [5].

Удобрения минеральные азотные в физическом весе						
год	Количество, тыс. т			Стоимость, млн долл. США		
	2013	2018	2019	2013	2018	2019
Экспорт	10391	13916	14408	3 360,00	2 787,00	2 896,00
Импорт	-	-	-	19,6	13,80	15,70

Таблица 5. Индексы цен производителей азотных удобрений [5].

Индекс цен производителей азотных удобрений, декабрь к декабрю предыдущего года, %				
Год				
2000	2010	2017	2018	2019
129,4	144	107,3	116,8	87,4
Приведенные к декабрю 2016 года, %				
2016	2017	2018	2019	
100	107,3	125,3264	109,5352736	

Экспорт и импорт азотных удобрений, млн долл. США

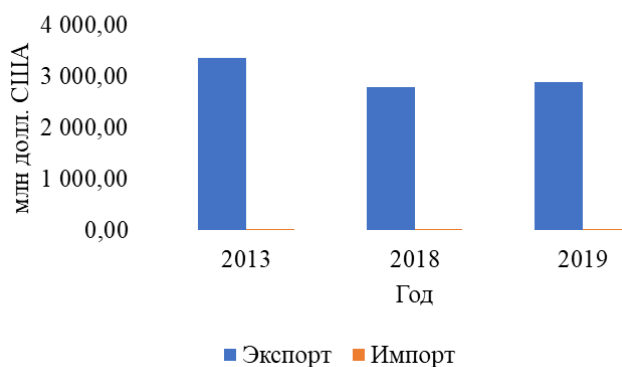


Рисунок 1. Экспорт и импорт азотных удобрений.

Полученные данные позволяют утверждать, что производители в полной мере удовлетворяют внутренний спрос и полностью ориентируются на международный рынок, обеспечивая стабильные поставки на протяжении последних лет.

Оценочные экономические показатели

Для получения представления о характере рынка, его текущем состоянии, истории развития, будущих перспективах, необходимо оценить важнейший экономический показатель, такой как цена.

Цена — это динамическая характеристика, поэтому логичнее будет рассмотреть индексы изменения цен, которые показывают ее динамику. Используя данные Росстата была сформирована таблица 5 и ее графическое отображение рис. 2. Так как показатели отображают изменения к прошлому году, все данные были приведены к единому году – 2016.



Рисунок 2. Динамика изменения цен на азотные удобрения.

Падение цен вызвано активным участием Китая в международной торговле, предоставляя большой объем товара по сравнительно низкой цене, Китай сильно влияет на волатильность цен. Важно заметить, что сырье для производства аммиака – природный газ, Китай закупает, в том числе и у Российской Федерации.

Заключение

Россия занимает лидирующие позиции на мировом рынке удобрений, включая азотные удобрения. Но данный рынок характеризуется высокой конкуренцией. Крупные игроки, например Китай, имеют возможность влиять на цены, повышая объемы производства. Для поддержания конкурентоспособности, отечественным компаниям и государству следует обеспечивать благоприятный инвестиционный климат, который будет

способствовать модернизации производственных мощностей. Использование ресурсо- и энергосберегающих технологий, а также минимизация эмиссии загрязняющих веществ становится одним из ключевых факторов жизнеспособности производства. Также следует развивать внутренние рынки, так как использование удобрений в нашей стране находится на низком уровне. Важным стратегическим преимуществом является наличие сырьевой базы для производства азотных удобрений. Вариативность экспортной политики государства в части экспорта сырья для производства азотных удобрений, можно рассматривать, как стратегическое преимущество над конкурентами.

Список литературы

1. Яковлева А. Мировой рынок минеральных удобрений //Агронабформ. – 2017. – №. 3. – С. 54.
2. Алтухов А. И., Сычев В. Г., Винничек Л. Б. Развитие производства и рынка минеральных удобрений //Плодородие. – 2019. – №. 3 (108)
3. Фецкова В., Гусева Т. В. Повышение энерго-и ресурсоэффективности производства азотных удобрений //Химическая промышленность сегодня. – 2011. – №. 9. – С. 44-47.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот»/ Бюро НДТ. – Москва, 2019.
5. Российский статистический ежегодник. 2020: Стат.сб./Росстат. - М., 2020 – 700 с.

УДК 000.00

Шевцова С.И., Меньшиков В.В.

КОНЦЕПЦИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МОДЕЛИ ИННОВАЦИОННОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ИННОВАЦИЯМИ НА МЕЖДУНАРОДНОМ УРОВНЕ

Шевцова София Ильинична – аспирант 2-го года обучения VŠB TU - Ostrava; sofia.shevtsova.st@vsb.cz.

Меньшиков Владимир Викторович – д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье описывается концепция по совершенствованию модели инновационного кластера. Сотрудничество предприятий в сетях и кластерах признано катализатором развития инноваций, однако наиболее распространенная модель объединения типа университет-промышленность, то есть инновационный кластер, является недостаточно проработанной и требует преобразований. На основании исследования данной области знания был сделан вывод, что упор следует сделать на проработку модели и организационных моментов объединения. Статья отражает основные идеи преобразования инновационных международных кластеров.

Ключевые слова: инновационный кластер, международные кластерные объединения, модели кластеров

THE CONCEPT OF IMPROVING THE INNOVATION CLUSTER MODEL FOR MANAGING TECHNOLOGICAL INNOVATION AT THE INTERNATIONAL LEVEL

Shevtsova S.I.¹, Menshikov V.V.²

¹ VSB - Technical University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article describes a concept for improving the innovation cluster model. Cooperation of enterprises in networks and clusters is recognized as a catalyst for the development of innovations, however, the most common model of unification of the university-industry type, that is, an innovation cluster, is insufficiently developed and requires transformations. Based on the study of this area of knowledge, it was concluded that emphasis should be placed on working out the model and organizational aspects of the association. The article reflects the main ideas of the transformation of innovative international clusters.

Key words: innovation cluster, international cluster associations, cluster models

Введение

Текущее состояние инновационного развития во многих промышленных сферах существенно осложняется пандемией и надвигающимся экономическим кризисом. Решение проблемы - активизация международной деятельности, создание и распространение знаний и синергетический эффект, возникающий в результате взаимодействия организаций. Кроме того, в условиях возрастающей роли интеллектуального капитала для развития экономики большое значение приобретают накопленные знания и инновационный потенциал вузов. [1] Этот факт обуславливает необходимость повышения значимости университетов и научно-исследовательских организаций.

Актуальность создания кооперационных структур с привлечением вузов и предприятий усилилась в связи с пандемией COVID-19, ставшей причиной масштабного международного кризиса, потерю многих торговых, исследовательских и даже транспортных связей, а также снижение уровня инноваций в отраслях, не имеющих прямого отношения к медицине, как, например, металлургия. Согласно данным Всемирного банка главными возможностями выхода стран из производственно-торгового кризиса являются: развитие сотрудничества, кооперация, объединение услуг; внедрение новейших IT-технологий; разработка сервисных и партнерских договоров; разработка стратегии и антикризисных планов внутри компании.

[2] Таким образом, продвижение инновационных кластеров типа университет-НИИ-производства является действительно актуальным и может оказаться главным рычагом развития региональной и международной экономики.

Большое количество современных исследований, посвященных кластеризации промышленных предприятий и университетов, настоятельно рекомендуют привлекать данный вид объединения предприятий для получения ряда преимуществ: лучший доступ к поставщикам, инновации, конкурентоспособность. Однако последнее время все больше исследователей проводят более глубокий анализ эффективности кластерных фирм и выявляют у них ряд недостатков. Это указывает на то, что существующая наиболее распространенная модель объединения типа университет-промышленность, а именно инновационный кластер, является недостаточно проработанной и требует преобразований. На основании исследования данной области знания был сделан вывод, что упор следует сделать на проработку модели и организационных моментов объединения, так как это является камнем преткновения многих кластеров. [3]

Целью данной статьи является составление предложения по улучшению организационно-управленческой структуры инновационного кластера на основе анализа недостатков и преимуществ уже существующих организаций и проработка концепции

создания собственной модели для управления технологическими инновациями в области металлургии на международном уровне.

Экспериментальная часть

Кластеризация, синергия и совместные усилия бизнеса были горячо обсуждаемой темой в экономических кругах на протяжении последних пятидесяти лет. [4] Первым этапом проведенного исследования стал анализ

существующей научной литературы, ориентированной на экономический анализ эффективности кластера, сравнение финансовых показателей организаций участников объединений и самостоятельных объектов, а также составление SWOT-анализа, совокупно отображающего состояние знания в области создания инновационных кластеров типа университет-промышленность (Таблица 1).

Таблица 1. SWOT-анализ

S - сильные стороны	W - слабые стороны
<ul style="list-style-type: none"> - устойчивая финансовая поддержка - простота организации и административной поддержки - простота взаимодействия благодаря территориальной близости - проектный подход - усиление инновационного потенциала меньших партнеров за счет помощи больших 	<ul style="list-style-type: none"> - отсутствие автономного координирующего органа - конфликт интересов меньших и больших предприятий-участников - отсутствие гибкости в ассортименте задач - сложная организация баз данных
O - возможности	T - угрозы
<ul style="list-style-type: none"> - наращивание количества участников за счет финансовой устойчивости и близости объектов - быстрое внедрение инноваций и ноу-хау через технопарки - выход на международную арену за счет интернациональных связей университета-участника 	<ul style="list-style-type: none"> - выход из объединения более крупных и инновационно развитых участников за счет отсутствия достаточных выгод - организационные и информационные сложности в связи с отсутствием четкой архитектуры - необъективность координирующего органа в случае его принадлежности к одной из фирм и заинтересованности - при отсутствии проектов могут возникнуть сложности с выбором задач

Таким образом, был сделан вывод, что проработка более совершенной организационно-координирующей модели может решить большое количество недостатков существующих объединений и усилить преимущества инновационных кластеров. Добиться построения максимально доступной к пониманию и охватывающей все сферы деятельности структуры можно, используя инструменты организационно-экономического моделирования.

На основе предыдущих исследований выявлено, что оптимальной формой для подобной организации,

является автономное звено в виде координационного центра, способного учитывать весь спектр поступающих задач и возможностей участников, провести аналитический анализ и выдать заинтересованному лицу алгоритмы взаимодействий для максимально быстрого решения задачи [5]. В рамках настоящего исследования была предложена архитектура спектра задач Центра и его взаимодействия с потенциальными участниками (рис. 1).

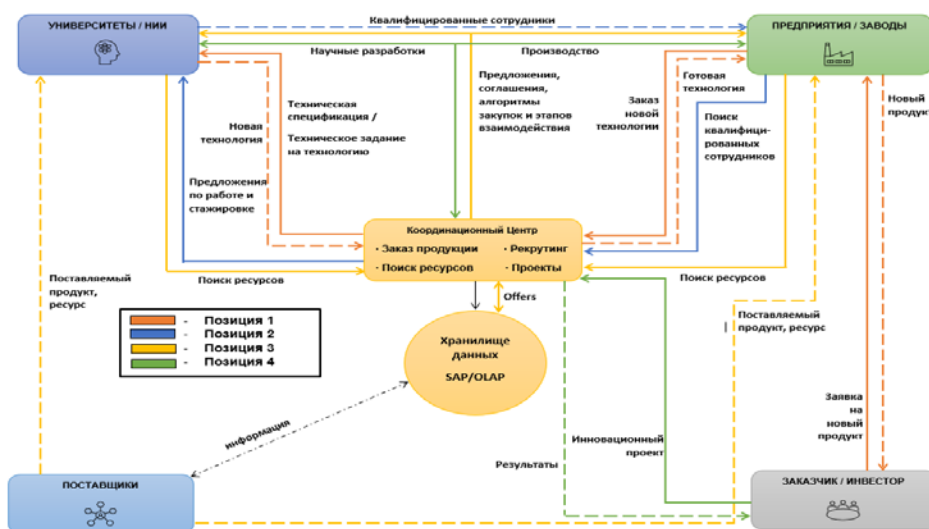


Рис.1 Архитектура спектра задач координационного Центра: 1 - координация и подбор задач по разработке технологий; 2 - рекрутинг и подбор квалифицированной рабочей силы и практикантов; 3 - приобретение ресурсов, упрощение закупочных процедур в рамках объединения; 4 - координация инновационных проектов

Для более детального описания каждого из представленных процессов предлагается использовать методологию IDEF-0, с помощью которой исполнители могут четко понимать задачи, необходимые ресурсы, желаемый результат и меры

воздействия и управления. Для составления алгоритма в методологии IDEF-0 выбран пример, а именно разработка новой технологии в рамках сотрудничества организаций моделируемого кластера (рис. 2).

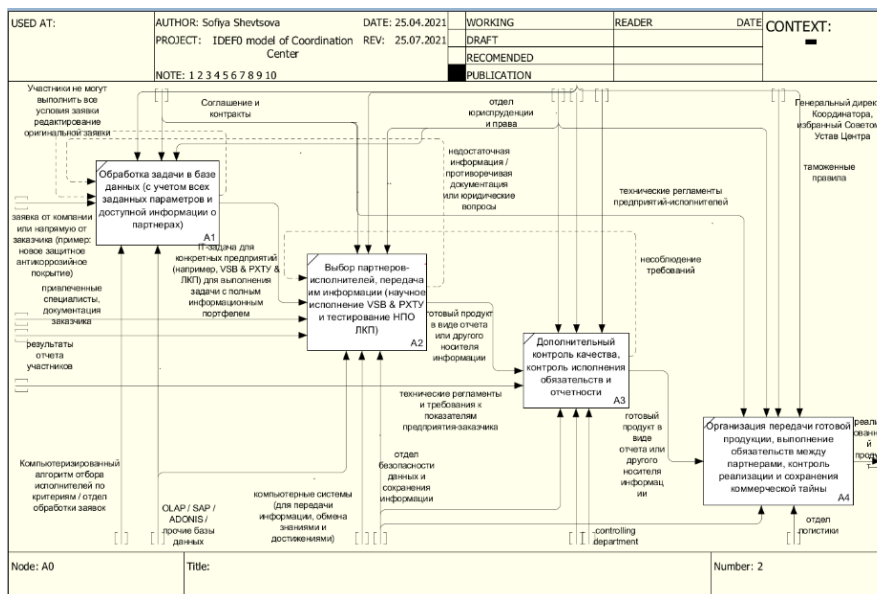


Рис.2 Архитектура структуры Координационного Центра кластерного типа на примере задачи координации разработки технологии в методологии IDEF0

Важным структурным элементом, позволяющим решить большую часть координационных проблем и информационных пробелов, является продуманная база данных. В улучшенной модели объединения университет-промышленность предложено использовать системы ADONIS для управления логистическими и закупочными бизнес-процессами, а также систему OLAP в качестве хранилища информации и распределения задач между участниками. Данная система поможет практически и технические реализовать систему структурной матрицы, которую удобно брать за основу подобных сетей. [6] Пользователь OLAP получает естественную, интуитивно понятную модель данных, организуя их в виде многомерных кубов. Благодаря многомерности хранилища-куба можно наложить информацию со структурной матрицы на часть граней, остальные использовать для информации, которую содержит в себе каждая задача и объект-исполнитель (рис. 3).

Куб может бесконечно расширяться, изменяться и пополняться в связи с изменением внутренних и внешних факторов. В итоге на первом этапе, а именно быстром и оптимальном распределении задач, становится возможным быстрый поиск максимально подходящих под задачу участников.

Заключение

В данной статье акцентируется внимание на таких недостатках инновационных существующих кластерах, как информационные пробелы, то есть не до конца продуманная структура, недостаточно оптимизированная система хранения информации, недостаточная информационная координация, риски утечки информации и нарушения информационной безопасности. В рамках статьи предлагается ввести три основных инструмента для ликвидации этого недостатка: координационное звено в виде Центра с оформленной архитектурной структурой, методология IDEF-0 для моделирования отдельных процессов внутри координационного звена и кубовое хранилище нового поколения OLAP для возможности хранения огромного объема информации и проведения автоматических аналитических операций, анализа данных в хранилище и составления прогнозов.

Таким образом, ключом к созданию более совершенной модели объединения университет-промышленность кластерного типа является создание продуманной архитектуры, которая не только позволит оптимизировать процессы управления, наладить алгоритмы, контролировать и координировать потоки информации, но и существенно снизит

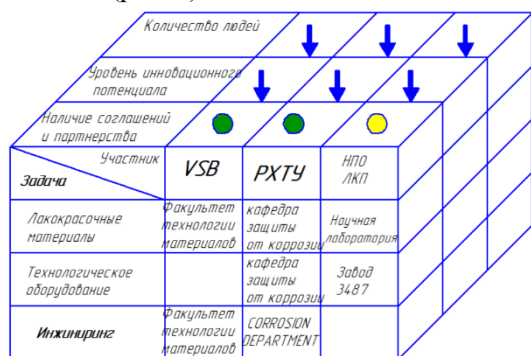


Рис.3 Пример вида кубового хранилища OLAP для подбора участников для решения задач в рамках объединения

информационные потери на предприятии. Такая структура не будет вызывать сомнений в объективности, благодаря своей автономности. Центр в свою очередь сможет скоординировать задачи различных сфер и направлений.

В работе была предложена методология на конкретном примере разработки технологии, с помощью которой можно декомпозировать все внутренние процессы и с помощью алгоритмов по максимуму автоматизировать их. Предложенный в статье вариант хранения информации комбинацией ADONIS и OLAP также оптимизирует процесс и позволит автоматически обрабатывать огромные массивы данных для быстрого поиска исполнителей задач.

Моделирование в новом ключе позволит вывести кластеры на новый уровень, сделать их удобнее, устранить слабости и усилить сильные стороны. Это в условиях сложившейся экономической ситуации в свою очередь положительно отзовется на экономике страны в целом.

Список литературы

1. Шевцова С. И., Зубарев А. М., Меньшиков В. В. Объединения предприятий при создании инноваций в

технологии покрытий // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – №. 13 (209).

2. Всемирный банк. [Электронный ресурс] // Global Economic Prospects Chapter 3. сайт. — URL: <https://pubdocs.worldbank.org/en/112641588788257004/Global-Economic-Prospects-June-2020-Topical-Issue-1> (дата обращения 15.05.2021).

3. Pavelkova, D., Zizka, M., Homolka, L. Do clustered firms outperform the non-clustered? Evidence of financial performance in traditional industries. Economic Research-Ekonomska Istraživanja. – 2021. - P. 1-23.

4. Бареев Т. Ф. Классификация кластеров в современной экономической теории // Актуальные проблемы экономики и права. – 2012. – №. 3 (23).

5. Шевцова С. И., Зубарев А. М., Меньшиков В. В. Подходы к созданию инновационного инжинирингового центра химической технологии // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 5 (186).

6. Shevtsova, S., Janovská, J., Vilamová, Š. Prospects of creating innovative business structures in the metallurgical industry. In METAL 2020: 29th International Conference on Metallurgy and Materials, Ostrava: TANGER. - 2020.

УДК 338.001.36:667.6

Абузярова Ю.Р. Зубарев А.М.

ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛКМ

Абузярова Юлия Равилевна – бакалавр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; abuzyarova.juli@mail.ru

Зубарев Андрей Михайлович – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены методы организационно-экономического анализа и их применение на предприятии ООО НПО «Лакоткраспокрытие», ультразвуковая энерго- и ресурсосберегающая технология, повышение срока службы промышленного оборудования, ЛКМ.

Ключевые слова: организационно-экономический анализ, ресурсосбережение, ЛКП, ЛКМ, срок службы, порошковая окраска, ультразвуковая обработка.

ORGANIZATIONAL AND ECONOMIC ANALYSIS OF ENERGY AND RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF PAINT PRODUCTION

Abuzyarova Y.R.¹, Zubarev A. M.¹

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

The article discusses methods of organizational and economic analysis and their application at the enterprise of NPO "Lakotkraspokratyie", ultrasonic energy-and resource-saving technology, increasing the service life of industrial equipment, paintwork.

Key words: organizational and economic analysis, resource saving, paintwork, paintwork, service life, powder coating, ultrasonic treatment.

Введение

Организационно-экономический анализ подразделяется на два раздела: экономический анализ и организационный анализ.

Экономический анализ предприятия предполагает следующие функции:

1. Изучение тенденций закономерностей экономических процессов и явлений в рамках действия существующих законов экономики.
2. Научное обоснование планируемого производства.
3. Системный контроль за выполнением поставленных задач, принятых решений и ресурсосбережением.
4. Планирование ресурсов в плане улучшения качества производства.
5. Определение методики по включению в работу возможных резервов.
6. Мониторинг результативности деятельности компании по внедрению в жизнь запланированного.

Важным для анализа и сбора данных по оценке работы предприятия является организационный анализ. Проанализируем используемые методы:

1. Предприятие - это прежде всего коллектив, и каждый руководитель заинтересован в создании благоприятного микроклимата в коллективе. Исследование отношения людей к работе - важный этап. Что оно предполагает? Прежде всего, сбор информации в процессе общения.
2. Проверка операционной эффективности (аудит). Изучение и анализ инструкции, приказов, указаний - документов, по которому можно судить об истинном настроении в коллективе, об отношении к работе и о взаимодействии работодателя и сотрудников.

3. Организационная культура. Очень важно, чтобы компания имела своё «лицо», для этого серьёзные фирмы вырабатывают «поведенческие» правила. Главное помнить, что предприятие представляет определенную страну, поэтому важно соблюдать и следовать тем традициям, которые выработаны. Немаловажную роль играет следование определённым нормам в языке.

4. Сканирование организации вбирает в себя все остальные методы организационного анализа и позволяет получить представление о работе предприятия и о взаимоотношениях внутри коллектива. А также помогает понять, насколько организационная культура и практика помогают улучшить работу компании.

Хотелось бы отметить, что организационный анализ включает в себя не только вышеперечисленные методы, но и изучение характеристик, способов организации и анализ технико-экономических показателей технологий производства.

Методы организационно-экономического анализа включают в себя не только глубокое изучение предприятия, но и экономию ресурсов в целом. Улучшение технико-экономических показателей предприятия приводит к повышению энерго- и ресурсосбережения.

Ресурсосбережение – это комплекс организационно-технических мер, сопровождающие все стадии жизненного цикла изделий и направленные на рациональное использование и экономию ресурсов, отвечающий за эффективное, рациональное и комплексное использование

ресурсов, также задействование неиспользуемых ресурсов, сокращение потерь и экономию ресурсов.

Энергосбережение в свою очередь включает в себя рациональное использование топливно-энергетических ресурсов и оборот возобновляемых источников энергии.

Повышение срока службы промышленного оборудования.

Одним из способов повышения срока службы промышленного оборудования является противокоррозионная защита металлоконструкций с помощью лакокрасочных материалов и покрытий.

ЛКМ – это многокомпонентные составы, в жидком состоянии наносимые на поверхность изделий и высыхающие с образованием плёнок, удерживаемых силами адгезии. Высохшие плёнки называют лакокрасочными покрытиями, которые выполняют 2 функции: защитная и декоративная.

Долговечность материала – свойство материала долговременно противостоять разрушающим воздействиям окружающей среды с помощью лакокрасочного покрытия.

Основные этапы получения лакокрасочного покрытия заключается в выполнении следующих обязательных стадий:

- подготовка поверхности перед окрашиванием;
- нанесение ЛКМ на окрашиваемую поверхность;
- отверждение ЛКМ;

Каждая из стадий оказывает влияние на качество получаемого лакокрасочного покрытий и долговечность материала.

Срок службы материала зависит от коррозионной среды, в которой находится конструкция. Защита металлоконструкций от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем мирового народного хозяйства.

В соответствии с международными требованиями стандарта ИСО 12944-5 для долговременной защиты металлоконструкций рекомендуются эпоксидные, полиуретановые, хлоркаучуковые ЛКМ (рис. 1).

Верхний слой покрытия, включая промежуточный слой			Ожидаемый срок службы C5-I		
Связующее	Число слоев	Номин толщ	Н низкий	С средний	В высокий
Хлоркаучук	2	120	+		
	1-2	80	+	+	
Поливинилхлорид	3	200	+	+	+
	4	240	+	+	+
Акрил	3-4	280	+	+	
	2	120	+	+	
Эпоксид	3	200	+	+	+
	2-4	160	+	+	+
Полиуретан					

Рис. 1. ИСО 12944-5. Системы окраски для коррозионной категории C5-I

Применение организационно-экономического анализа технологии на примере ООО «Лакокраспокрытие».

ООО НПО «Лакокраспокрытие» - это современное предприятие, деятельность которого сконцентрирована на решении задач в области промышленной окраски, от технологического

консалтинга до изготовления и обслуживания покрасочного оборудования.

Анализируемая технология на предприятии ООО ЛКП порошковой окраски определяется как метод нанесения полимерного покрытия на различные изделия, и представляет собой альтернативу окраске жидкими ЛКМ, для деталей, допускающих термообработку (рис. 2). Эта технология получила широкое распространение в связи с целым рядом присущих ей преимуществ: получение однослойных покрытий толщиной ≈ 17 мкм; отсутствие летучих растворителей; адгезия 4 Мпа; коэффициент массовой износостойкости (0,43); потери ЛКМ $\approx 20\%$.

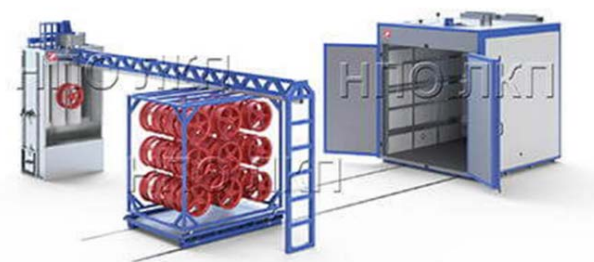


Рис. 2. Г-образная линия порошковой окрасивания

Предложенная ультразвуковая энерго- и ресурсосберегающая технология является инновационным методом нанесения покрытия (рис. 3).

Ультразвуковая обработка – сложное физическое воздействие, основанное на использовании ряда эффектов, возникающих в жидкой среде при введении в нее мощных ультразвуковых колебаний.

Преимущества, по сравнению с другими методами нанесения покрытия. Это например: возможность настройки рабочего инструмента на различные частоты и мощности, что позволяет выбрать оптимальный режим распыления в зависимости от требуемых параметров; относительно низкая энергоемкость; получение однослойных покрытий толщиной ≈ 25 мкм; высокая адгезия (5 Мпа); коэффициент износостойкости (0,27).

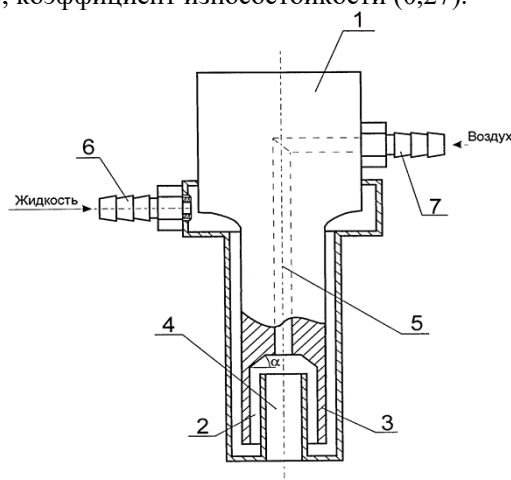


Рис. 3. Патент RU 130238 U1: Устройство ультразвукового распыления жидкой среды. Авторы: Нигметзянов Р.И. Рухман А.А. Сундуков С.К. Фатюхин Д.С.

Для данной технологии был произведен организационный анализ ее использования. Чтобы реализовать данную технологию на предприятии, необходимо иметь определенное оборудование, которое можно настраивать в зависимости от условий и необходимых характеристик покрытия.

Список оборудования: Автоматизированный генератор ультразвуковых колебаний; колебательная система с пьезокерамическим типом преобразователя ($f \geq 22$ кГц, $a \geq 10$ мкм, $W \geq 60$ Вт); насадка с резьбовым соединением; автоматизированный пневмопистолет ($p \geq 1$ бар); емкость для ЛКМ с автоматическим подводом в систему; камера для ультразвукового нанесения покрытий; печь полимеризации покрытий; автоматизированная система транспортировки.

Для обеспечения высокой надежности этого оборудования необходимо строго придерживаться регламента эксплуатации.

Рассмотрев данные технологии был произведен технико-экономический анализ и рассчитаны показатели стоимости материалов.

Таблица 1 – Технология ультразвукового распыления

Технология ультразвукового распыления		
Материалы на 1 м ²	Масса, кг	Затраты, руб
Грунт	0,144	115
Растворитель грунта	0,013	70
ЛКМ	0,09	150
Растворитель ЛКМ	0,0072	60

Таблица 2 – Технология порошковой окраски

Технология порошковой окраски		
Материалы на 1 м ²	Масса, кг	Затраты, руб
Ferrophos	0,02	5
ЛКМ	0,126	35,31

Стоимость материалов технологии порошковой окраски получилась около 40 рублей, а стоимость материалов по предложенной технологии – около 35 рублей.

Заключение

Организационно-экономический анализ положительно влияет на структуру организации, так

как позволяет определить сильные и слабые стороны технологии, которую необходимо использовать.

Получение лакокрасочного покрытия (ЛКП) – сложный, зачастую, энергозатратный процесс, но он бесспорно необходим для защиты любого изделия, во-первых, от влияния окружающей среды, которая приводит к коррозии металла, и, во-вторых, для придания изделию привлекательного товарного вида. Перед началом работ по нанесению ЛКП очень важен правильный выбор лакокрасочных материалов, так как от этого зависит срок службы окрашенной поверхности и ее товарный вид, что в большинстве случаев, может положительно влиять на энерго- и ресурсосбережение.

Список литературы

1. Абузярова, Ю.Р. Организационно-экономический анализ технологии производства энерго- и ресурсосберегающих лакокрасочных материалов на предприятии ООО НПО «Лакокраспокрытие»: выпускная квалификационная работа бакалавр: 18.03.02/ Абузярова Юлия Равилевна. – Москва, 2021. – 91 с.
2. Шишкин, Д.Г. Сущность организационно-экономического механизма развития предпринимательских структур [Текст] / Д. Г. Шишкин // Российское предпринимательство. – 2013. – Том 14. – № 2. – С. 27-33.
3. Шапкин, В.С. Анализ влияния экстремальных климатических условий на лакокрасочные покрытия и коррозионное поведение металлов // Научный вестник МГТУ ГА. – 2009. – №141. – С. 105-112.
4. Приходько, В.М. Физические основы ультразвуковой технологии при ремонте автотракторной техники // Москва: Брандес, 1996. – 127 с.
5. Пат. RU 130238 U1, МПК В05В 17/06. Устройство ультразвукового распыления жидкой среды / Нигметзянов Р. И., Рухман А. А., Сундуков С. К., Фатюхин Д. С., заявители и патентообладатели Нигметзянов Равиль Исламович, Рухман Андрей Александрович, Сундуков Сергей Константинович, Фатюхин Дмитрий Сергеевич – № 2012125399/05; заяв. 20.06.2012; опубл. 20.07.2013. – 12 с.

УДК 658.5

Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Ситников И.А.

ПЛАНИРОВАНИЕ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИННОВАЦИЙ В СФЕРЕ ВОДОПОДГОТОВКИ

Курбатов Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; kurbatov@muctr.ru

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

Аверина Юлия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

Ветрова Маргарита Александровна – аспирант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

Ситников Илья Алексеевич – ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В статье проанализированы ключевые пункты при планировании процесса реализации инновационных проектов. Рассмотрен термин "отечественный производитель" и лица к нему относящиеся.

Структурирована последовательность выполнения действий для получения общего технико-экономического обоснования целесообразности разработанного инновационного продукта.

Ключевые слова: инновации, технико-экономический анализ, водоподготовка, отечественный производитель

PLANNING FOR THE IMPLEMENTATION OF TECHNOLOGICAL INNOVATIONS IN THE SPHERE OF WATER TREATMENT

Kurbatov A.Yu., Averina J.M., Vetrova M.A., Sitnikov I.A.

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

The article analyzes the key points when planning the process of implementing innovative projects. The term "domestic manufacturer" and persons related to it are considered. The sequence of actions to obtain a general feasibility study of the feasibility of the developed innovative product is structured.

Key words: innovations, technical and economic analysis, water treatment, domestic manufacturer

С каждым годом потребность нашего государства в создании отечественных инновационных разработок возрастает, наряду с увеличением импорта технологического оборудования и технологий зарубежного производителя. Для начала стоит разобраться, что можно считать «российским товаром». Рассмотрим положения регламента ЕС и его Приложения. Ключевыми моментами из этого документа являются 2 вещи:

1. фиксированная в процентах доля иностранных компонентов, использованных в производстве российского экспортного товара, может составлять от 10% до 50% цены франко - завод, в зависимости от вида произведенной продукции, и не должна превышать величину процента, указанного в колонках 3, 4 Приложения 15 Регламента ЕС;
2. если комплект продукции состоит из российских и иностранных компонентов, то в целом этот комплект будет считаться российским, при условии, что стоимость использованных иностранных компонентов, входящих в комплект, не превышает 15% от

стоимости франко-завод для комплекта (ст. 74 Регламента ЕС);

Также при определении «отечественности» товара применяют термин «критерии достаточной переработки». Данные критерии показывают степень изменения, которую внесли причастные к товару страны в процессе полного цикла его производства. На ряду с этим из Письма Министерства экономического развития РФ от 20 января 2011 г. № 576-ЛА/Д22) следует, что товар может считаться отечественным, если:

1. у производителя должно быть право на результат интеллектуальной деятельности на конечный продукт (технологии его производства) в нашей стране, подтвержденный патентом.
2. в производстве нужно использовать технологически значимые компоненты, изготовленные в России, в порядке, определенном Правительством РФ. Это должно быть связано с компенсационной передачей технологических решений[1].

Подводя краткий итог можно резюмировать, что производителем товара является лицо, совершившее

последние операции с товаром для придания этому товару потребительских свойств и несущее юридические обязанности изготовителя этого товара. При этом значение термина «отечественный» не определено, следовательно, будет правильным выбрать в данной ситуации консервативный подход, суть которого в том, что отечественным будет являться российское общество, лицо, зарегистрированное на территории России и имеющее предприятие в России. На основании вышеизложенного, если иное не установлено специальными нормами права, отечественный производитель товаров - российское лицо, осуществляющее последнюю существенную обработку товара на Российском предприятии[2].

Разобравшись с термином «отечественный» переходим в плоскость инновационных разработок и их потенциальной реализации на практике в дальнейшем. В качестве примера рассмотрим технологию водоподготовки загородного дома с децентрализованным снабжением. Основные стадии технологии очистки, в общем, будут включать в себя обезжелезивание, деманганацию, умягчение и обеззараживание[3].

Весь процесс планирования реализации инноваций на практике можно разделить на 5 ключевых частей:

1. Научно-технический блок;
2. Коммерциализация;
3. Риски;
4. Команда проекта;
5. Финансовый план[4].

Научно-технический блок. Уже в процессе разработки инновационных продуктов в выбранной области применения разработчикам (или совместно с инвесторами) необходимо чётко понимать следующие пункты, непосредственно влияющие на потенциальное применение инновационных продуктов:

- назначение (какие стадии водоподготовки будут выполнены)
- итоговая цель от применения (для кого разрабатывается и при каких условиях работы)
- основные технические параметры, определяющие количественные и качественные характеристики итоговой продукции (степень очистки воды, производительность установки, уровень автоматизации, энергопотребление, автономность, экологичность, условия эксплуатации и т.д.)
- конструктивные требования (масштабная характеристика)
- перечень основных категорий комплектующих и материалов, входящих в состав разрабатываемого продукта (что из комплектующих производится по заказу, а что покупается и, соответственно, где)
- интеллектуальная собственность на продукт (кому принадлежит право на конечный продукт)

Вышеизложенное дает возможность для определения более узкого диапазона для позиционирования разрабатываемого по инновационной технологии продукта на

действующем рынке товаров в области водоподготовки. Благодаря этому можно переходить к анализу потенциальной коммерциализации проекта[5].

Коммерциализация. После того как были определены границы действующего рынка, которые соответствуют нашему товару, рассмотрим составные части коммерческой составляющей.

- Виды выпускаемой продукции и/или оказываемых услуг (производственная линейка)
- Планируемые стоимостные характеристики (отпускная стоимость продуктов из производственной линейки)
- Контингент покупателей, предполагаемый объем платежеспособного рынка (на кого ориентировано производство инновационного продукта, объем потенциальных потребителей)
- Ситуация на внутреннем и внешнем рынках, имеющиеся аналоги (конкуренты, отечественные или зарубежные)
- Объемы продаж и цены конкурентов (экономические показатели конкурентов)
- Описание бизнес-модели проекта (к примеру, бизнес-модель "Canvas")
- Стратегия продвижения продукта на рынок (трансьюмеризм, трайвертайзинг, гарантия возврата денег, проведение акций, участие в специализированных выставках, функционирование сайта производителя и т.д.)[6].

После анализа экономической составляющей важно учитывать возможные риски при выходе продукта на рынок и его дальнейшей реализации.

Риски. К рискам относятся достаточно много факторов, поэтому рассмотрим лишь основные:

- платежеспособность;
- непредвиденные затраты;
- валютный риск;
- недостатки научно-исследовательских работ;
- недобросовестность поставщика;
- неустойчивость спроса;
- появление альтернативной технологии;
- рост налогов;
- рост цен на сырье и материалы;

Также существуют дополнительные меры предотвращения рисков, имеющих негативные последствия для проекта и предприятия в целом:

- страхование;
- поручительство;
- распределение риска (работа с несколькими исполнителями, инвесторами, проектировщиками, контрагентами);
- резервирование средств;

Команда проекта. Если проект подразумевает незначительный коллектив сотрудников, то имеет смысл рассмотреть к принятию эдхократическую организационную структуру. Она является оптимальной для малого инновационного предприятия. При данной организационно-функциональной структуре отсутствует жесткая иерархия, однако присутствует «власть компетенции» - множественные коммуникации,

сокращен до минимума бюрократизм в решении оперативных работ.

Финансовый план. Важный экономический документ, дающий понимание об общем объеме финансирования инновационного проекта. В свою очередь общие затраты на проект можно разделить на 2 блока:

1. смета расходов личных средств (сюда же входит и наличие необходимых площадей для реализации проекта)

2. смета расходов средств инвестора

Суммарно основными пунктами затрат при реализации проекта будут:

- Заработная плата сотрудников с начислениями
- Закупка материалов, сырья, комплектующих и т.д.
- Аренда производственных и складских помещений
- транспортные расходы
- расходы, связанные с монтажом и пуско-наладочными работами
- Разработка фирменного стиля
- Разработка официального сайта предприятия
- Проведение мероприятий, направленных на продвижение проекта, в том числе маркетинговые исследования, патентные исследования, создание коммерческих предложений, рекламная кампания, участие в специализированных мероприятиях (включая командировочные расходы), публикация научных работ
- Прочие общехозяйственные расходы (в том числе расходы на организацию рабочих мест, закупка оргтехники, канцелярских товаров, а также расходы за наличные средства)[7].

Подводя итог по планированию практической реализации разработанной инновационной продукции стоит отметить, что для корректного и всеобъемлющего анализа всех составных блоков, описанных выше, необходимо тщательная подготовка и определенная степень профессионализма

составителей. При этом не стоит забывать, что при потенциальном выпуске действительно отечественной продукции возможно получение дополнительных субсидий от государства.

Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д.И. Менделеева (Заявка К-2020-015)

Список литературы

1. Электронный ресурс <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/12083450/>, дата обращения 12.07.2021
2. Электронный ресурс <https://pandia.ru/text/77/461/23486.php> дата обращения 14.07.2021
3. Контроллинг на малых инновационных предприятиях Ахметова В.Н., Барабанщикова Е.А., Аверина Ю.М. Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 15 (196). С. 76-77.
4. Инновационная деятельность в Российской Федерации Олейник Н.С. Энергосбережение и водоподготовка №6(86) 2013. С. 65-68
5. Разработка методического обеспечения управления коммерциализацией высокотехнологичных инновационных продуктов по показателям согласования интересов производителей и потребителей Циплакова Е.М. Современные экономика и управление: глобальные вызовы и перспективы 2016. С. 77-85
6. Концептуальные подходы к коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности Шоломицкая М.М. современные тенденции развития социально-экономических систем Материалы международной научно-практической конференции. 2018 С. 615-619
7. Финансовый анализ как раздел бизнес-плана инвестиционного проекта Гармаш Е.О. Финансы и учетная политика № 1(3), 2018, С. 5-9

Техническое регулирование и управление качеством

УДК 006.1; 620.1

Абрашов А.А., Невмятуллина Х.А.

ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ЗАЩИТЕ ОТ КОРРОЗИИ В СООТВЕТСТВИИ С ПРОФЕССИОНАЛЬНЫМИ СТАНДАРТАМИ

Абрашов Алексей Александрович, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, abr-aleksey@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, nevmkh@muctr.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Рассмотрены вопросы внедрения стандартов нового поколения в систему высшего образования на примере подготовки магистров по программе «Инновационные материалы и защита от коррозии» в РХТУ имени Д.И. Менделеева. Сформулированы основные профессиональные компетенции выпускников в соответствии с обобщенными трудовыми функциями профессиональных стандартов. Показаны преимущества подготовки специалистов по новым стандартам.

Ключевые слова: образовательные программы, профессиональные стандарты, защита от коррозии, инновационные материалы, компетенции.

TRAINING OF SPECIALISTS IN CORROSION PROTECTION ACCORDING TO PROFESSIONAL STANDARDS

Abrashov O. A., Nevmyatullina Kh.A.

Abrashov Alexey Alexandrovich, Associate Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, abr-aleksey@yandex.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miuskaya square, 9.

Nevmyatullina Khadiya Abdrakhmanovna, Associate Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, nevmkh@muctr.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miuskaya square, 9.

The issues of introducing new generation standards into the higher education system are considered on the example of training master students under the program "Innovative materials and corrosion protection" at the D.I. Mendeleev University. The main professional competencies of the graduates are formulated in accordance with the generalized labor functions of the corresponding professional standards. The advantages of training specialists according to new standards are shown.

Key words: educational programs, professional standards, corrosion protection, innovative materials, competencies.

Одним из наиболее важных критериев высшего образования является востребованность выпускников на рынке труда, для ее обеспечения необходимо согласование образовательных программ с профессиональными требованиями к будущему специалисту. Кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ имени Д.И. Менделеева готовит магистров по программе «Инновационные материалы и защита от коррозии» для последующей работы в различных секторах экономики, связанных с передовыми технологиями обработки поверхности, с созданием современного и коррозионностойкого оборудования.

Подготовка студентов в высшей школе строится на компетентностном подходе в обучении, который ориентирован на результаты образования: формирование необходимых универсальных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций, самоопределение, социализацию, развитие индивидуальности и самоактуализацию [1]. Вместе с тем такой подход должен формировать профессиональный универсализм – способность человека менять способы и сферы своей деятельности.

На реализацию этих требований направлены Федеральные государственные образовательные стандарты высшего образования третьего поколения (ФГОС 3++).

Цель работы — формирование образовательной программы по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» согласно ФГОС 3++ [2] с учетом профессиональных стандартов в данной области.

Современный работодатель ожидает от выпускников умений, знаний и навыков, которые должны коррелироваться с трудовыми функциями их будущих специальностей. Разработчиками программы было выбрано два профессиональных стандарта для формирования профессиональных компетенций (ПК) будущих магистров: «Специалист в области разработки, сопровождения и интеграции технологических процессов и производств в области материаловедения и технологии материалов» [3] и «Специалист по электрохимической защите от коррозии линейных сооружений и объектов» [4].

Согласно [2] формирование ПК сегодня полностью осуществляется вузом, поэтому составляя их

перечень и соответствующие им обобщенные трудовые и трудовые функции, авторы ориентировались на вид деятельности выпускника: научно-исследовательский. Необходимо также учесть, что работнику, имеющему степень магистра, соответствует квалификационный уровень начиная с седьмого.

Так, например, освоение компетенции ПК-3 «Способен осуществлять анализ новых технологий производства материалов и разрабатывать рекомендации по составу и способам обработки конструкционных, инструментальных, композиционных и иных материалов с целью повышения их конкурентоспособности» позволит работнику осуществлять обобщенную трудовую функцию «Разработка, сопровождение и интеграция инновационных технологических процессов в области материаловедения и технологии», описанную в ПС [3].

Для осуществления трудовой функции «Управление системой электрохимической защиты линейных сооружений и объектов» ПС [4] необходимо овладеть ПК-5 «Способен разрабатывать и внедрять технологические процессы в области защиты от коррозии; осуществлять выбор материалов для изготовления основного и вспомогательного оборудования и коммуникационных сетей». ПС содержат не только трудовые функции, относящиеся к определенной профессии, но и более конкретные сведения: трудовые действия, умения и знания, что может быть положено в основу формирования индикаторов достижения компетенций. В случае вышеуказанной компетенции такими индикаторами являются: знание методов и видов коррозионной защиты материалов, конструкций и сооружений, требований к системам противокоррозионной защиты и способов их реализации; умение разрабатывать технологические процессы в области защиты от коррозии, определять пригодность поверхности к обработке с целью придания требуемых функциональных свойств; владение навыками подготовки поверхности к нанесению покрытий, контроля их качества, принятия решений по компоновке линий нанесения защитных металлических и неметаллических покрытий.

В результате такого соответствия компетенций и трудовых функций в образовательном процессе формируется высокий профессиональный уровень

магистра по направлению «Инновационные материалы и защита от коррозии» и готовность к трудовой деятельности в области материаловедения, обработки поверхности и защиты от коррозии.

Специалисты отмечают [5], что использование профессиональных стандартов в образовании, в конечном счете, сокращает сроки профессиональной адаптации молодых сотрудников, способствует их карьерному росту.

Возможность выбора профессиональных стандартов и профессиональных компетенций при создании магистерских программ дает возможность для инновации в сфере высшего образования и позволяет подготовить конкурентоспособного выпускника с учетом современных потребностей рынка труда и экономической ситуации в стране.

Список литературы

1. Троянская С.Л. Основы компетентностного подхода в высшем образовании // Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. – 176 с.
2. Приказ Минобрнауки России от «24» апреля 2018 г. № 306 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (уровень высшего образования – магистратура)».
3. Профессиональный стандарт «Специалист в области разработки, сопровождения и интеграции технологических процессов и производств в области материаловедения и технологии материалов», утвержденный приказом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 25.12.2015 № 1153н.
4. Профессиональный стандарт «Специалист по электрохимической защите от коррозии линейных сооружений и объектов», утвержденный приказом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 08.09.2014 г. № 614н.
5. В. М. Моргунов, И. И. Дроздова. Роль профессиональных стандартов в регулировании российского рынка труда // Профессиональное образование в России и за рубежом. 2015. Т.4 (20). С. 6-8.

УДК 006.82

Абрашов А.А., Минь Тхань Ч., Невмятуллина Х.А.

ВЫБОР ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА БЕСХРОМАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Абрашов Алексей Александрович, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, abr-aleksey@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Минь Тхань Чунг, магистрант кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, trunghnt321@mail.ru, Москва, Россия.

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, nevmkh@muctr.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий оцинкованные изделия после обезводороживающей термообработки подвергаются химической обработке погружением в пассивирующие растворы, содержащие соединения Cr^{6+} , ионы H^+ и анионы-активаторы. Вместе с тем известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами. Настоящая работа посвящена исследованию процессов нанесения защитных конверсионных покрытий, содержащих ионы редкоземельных металлов (La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+}), а также формированию номенклатуры показателей качества бесхроматных покрытий.

Ключевые слова: защита от коррозии, шестивалентный хром, конверсионные покрытия, бесхроматная пассивация цинка, оценка показателей качества.

SELECTION OF INDICATORS FOR ASSESSING THE QUALITY OF CHROMELESS COATINGS

Abrashov O. A., Min Than Ch., Nevmyatullina Kh.A.

Abrashov Alexey Alexandrovich, Associate Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, abr-aleksey@yandex.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miuskaya square, 9.

Min Than Chung, Master's Degree Student, Department of IMiZK, Russian Chemical-Technological University named after V.I. DI. Mendeleev, trunghnt321@mail.ru, Moscow, Russia.

Nevmyatullina Khadiya Abdrakhmanovna, Associate Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, nevmkh@muctr.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miuskaya square, 9.

To increase the corrosion resistance of zinc coatings, galvanized products after dehydrogenation heat treatment are subjected to chemical treatment by immersion in passivating solutions containing Cr^{6+} compounds, H^+ ions and activator anions. At the same time, it is known that hexavalent chromium compounds are highly toxic and carcinogenic. This work is devoted to the study of the processes of deposition of protective conversion coatings containing ions of rare-earth metals (La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+}), as well as the formation of a nomenclature of quality indicators of chromate-free coatings.

Keywords: corrosion protection, hexavalent chromium, conversion coatings, chromate-free zinc passivation, evaluation of quality indicators.

В атмосфере повышенной влажности и переменной температуры цинковые и кадмиевые покрытия довольно быстро подвергаются коррозионному разрушению, покрываясь плёнкой оксидов и солей цинка. Повышение коррозионной стойкости оцинкованных изделий достигается за счет химической обработки в пассивирующих растворах, содержащих соединения Cr^{6+} , ионы H^+ и анионы-активаторы (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^-) [1,2]. Образующиеся при этом конверсионные хроматные пленки обладают высокой способностью ингибировать коррозионные процессы на поверхности металлов и способностью к самозалечиванию при механических нарушениях пленки. Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии оцинкованных изделий хроматными пленками обеспечили широкое применение хроматирования в промышленности.

Однако, соединения шестивалентного хрома являются канцерогенами, что явилось причиной полного запрета с 2007 года применения процессов на основе шестивалентного хрома в конверсионных покрытиях, применяемых в автомобилестроении [3].

Целью работы было исследование процессов получения защитных конверсионных покрытий из бесхроматных растворов, сравнительная оценка их свойств и формирование номенклатуры показателей качества бесхроматных покрытий.

В работе показана возможность нанесения защитных покрытий, содержащих ионы редкоземельных металлов на оцинкованную поверхность, с целью замены токсичного процесса хроматирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов

растворов (2,5 г/л La³⁺-0,5 г/л Nd³⁺; 2,5 г/л La³⁺- 0,5 г/л Y³⁺; 2,5 г/л La³⁺ - 0,5 г/л Ce³⁺ и 10 мл/л H₂O₂), в которой удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью, а также оптимальную продолжительность нанесения покрытий (90 секунд) и температуру процесса (30°C).

Проведены следующие виды испытаний полученных покрытий:

- ускоренное определение защитной способности,
- коррозионные испытания соляными каплями,
- коррозионные испытания в камере соляного тумана,
- определение прочности сцепления,
- испытания в условиях высоких температур,
- определение стойкости к истиранию.

На основе анализа результатов исследований предложен перечень показателей свойств покрытий, который можно использовать для определения уровня качества и сравнительной оценки с аналогичными покрытиями из растворов, содержащих токсичные вещества. К ним относятся такие показатели, как время до появления «белой коррозии», время до появления «красной коррозии», класс опасности, самозалечивание, износостойкость, термостойкость, толщина покрытия.

Для управления качеством процесса (сокращения числа дефектных изделий) была построена диаграмма К. Исикавы, которая обеспечивает системный подход для определения наиболее существенных причинно-следственных взаимосвязей между факторами и последствиями в исследуемой проблеме.

По защитной способности и износостойкости исследуемые покрытия сопоставимы с бесцветными хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

Было установлено, что разработанные покрытия на основе ионов редкоземельных металлов способны

выдерживать воздействие высоких температур без ухудшения характеристик.

Предлагаемые бесхроматные конверсионные покрытия, согласно приведенным данным, обеспечивают надежную защиту от коррозии металлических изделий. Нормированные значения характеристик хроматных покрытий представлены в [4]. Для внедрения инновационных бесхроматных пленок в промышленность необходимо разработать соответствующую нормативно-техническую документацию, содержащую требования к составу раствора, условиям и параметрам проведения процесса, а также к критериям оценки качества покрытий.

Список литературы

1. Н.С. Григорян, А.А. Абрашов, Н.В. Кулюшина, Т.А. Ваграмян. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум. - М.: РХТУ им. Менделеева. - 2013. - 150 С.
2. В.В. Окулов. Цинкование. Техника и технология. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус. - 2008. - С.252.
3. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Утвержден Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113).
4. ИТС 36-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов.

УДК 658.562.012.7

Борисов И.С., Графушин Р.В.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИАГРАММЫ ИСИКАВЫ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПРИЧИН НИЗКОГО КАЧЕСТВА ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ

Борисов Илья Станиславович, бакалавр кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ilya.skiya@ya.ru, Москва, Россия.

Графушин Роман Владимирович, ст. препод. кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, r-std@yandex.ru, Москва, Россия

Фосфатирование является распространенным методом достижения коррозионно-устойчивых свойств изделия, реализация которого не связана с энерго- и трудозатратами, дорогостоящим оборудованием, реактивами и материалами. Применение инструмента диаграмма Исикавы в управлении качеством фосфатирования позволит произвести разбор цепочки факторов, воздействующих на проблему низкого качества покрытия и оптимизировать технологию в целом. Целью данной работы является построение диаграммы Исикавы анализа причин, приводящих к низкому качеству фосфатного покрытия на изделии.

Ключевые слова: фосфатирование, диаграмма Исикавы, управление качеством.

APPLICATION OF THE ISHIKAWA DIAGRAM TO IDENTIFY THE REASONS FOR THE POOR QUALITY OF THE PHOSPHATE COATING

Borisov I.S., Grafushin R.V.

Russian Chemical-Technological University named after V.I. DI. Mendeleev, r-std@yandex.ru, Moscow, Russia

Phosphating is a common method of achieving corrosion-resistant properties of the product, the implementation of which is not associated with energy and labor costs, expensive equipment, reagents and materials. Application of Ishikawa diagram tool in phosphating quality management will allow to make analysis of the chain of factors influencing the problem of poor coating quality and to optimize the technology as a whole. The purpose of this paper is to build an Ishikawa diagram to analyze the causes leading to poor quality of phosphate coating on the product.

Keywords: phosphating, Ishikawa diagram, quality management.

Несмотря на то, что процесс фосфатирования является достаточно традиционным и хорошо изученным, нередко случаются различного рода дефекты на разных этапах технологии. Относительная простота получения покрытия не дает гарантию бесперебойной и отлаженной работы процесса. При крупномасштабном производстве удержание характеристик ванны в оптимальном режиме зачастую бывает весьма затруднительно. Нарушения температурного и временного режима, нарушение кислотности, осаждение шлама, образование осадка фосфата железа и многое другое не позволяет ванне работать в заданном режиме постоянно [1].

Наиболее часто встречаемые причины и дефекты, приводящие к низкому качеству покрытия:

- недостаточное сцепление покрытия с подложкой:
 - 1) несоответствующее значение общей и свободной кислотности в ванне,
 - 2) ненадлежащая подготовка поверхности, а именно: нарушение очистки, нарушение на этапе травления, нарушение обезжиривания, нарушение на этапе активации.
- слабая защитная способность покрытия:

1) низкая концентрация ионов тяжелых металлов в составе ванны,

2) сильная пористость покрытия вследствие наличия инородных включений на покрываемой поверхности, шероховатость (следствия плохой подготовки поверхности).

— неоднородность покрытия (разная стойкость на разных частях материала):

1) неправильное расположение изделий в ванне, а именно превышение соотношения покрываемой поверхности к объему раствора,

2) наличие примесей в растворе ванны: алюминий, сурьма, соединения олова и свинца, хлорид-ионы.

— превышение или недостаток толщины покрытия:

1) нарушение температурного режима обработки,

2) нарушение времени выдержки материала.
При исследовании были определены различные причины, влияющие на брак изделия. В результате все причины были ранжированы, отброшены незначительные и оставлены наиболее важные факторы.

Таким образом, после того, как сформулированы и выделены основные причины и дефекты, можно переходить к построению диаграммы (рис.1).

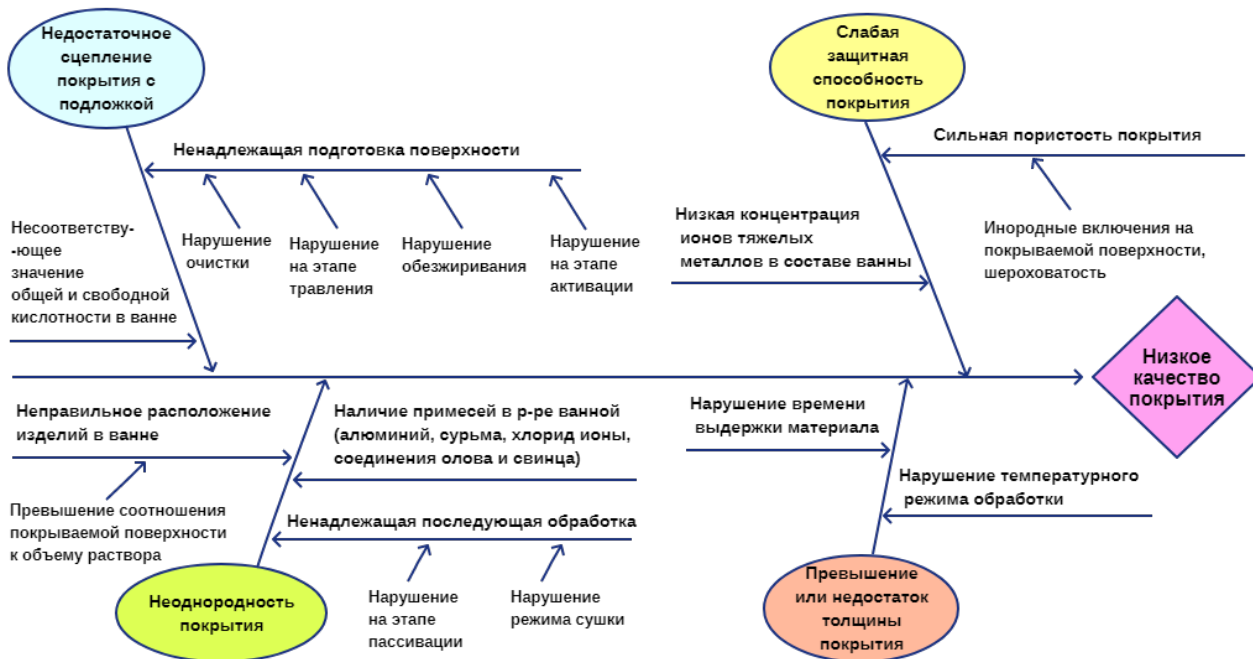


Рисунок 1 – Диаграмма Исикавы

Данная диаграмма состоит из четырех основных причин, приводящих к низкому качеству покрытия и идущих от них костей первого порядка, которые описывают факторы, влияющие на основную причину и костей второго порядка, идущих к первым и описывающих влияния на них. Наглядность структуры помогает обнаружить факторы, волнующие каждого конкретного владельца процесса, и скорректировать их таким образом, чтобы добиться решения проблемы и достигнуть желаемого результата [2-3].

Вывод:

1. Построена диаграмма Исикавы основных дефектов фосфатирования и их причин, позволяющая сконцентрироваться на содержании проблемы и произвести разбор цепочки факторов, воздействующих на проблему.

Список литературы:

1. Фазлутдинов К.К. Фосфатирование стали // Механизм и технология химического процесса // Составы растворов. 2019. – URL: https://zetc.ru/sections/tehnologicheskij_process_fosfatirovaniya (дата обращения 21.05.2021).
2. Мукина И.А., Соловьев Д.С., Литовка Ю.В. Диаграмма Исикавы анализа причин неравномерности распределения толщины гальванического покрытия на поверхности изделия // Современные технологии в мировом научном пространстве: сборник статей Международной научно-практической конференции: в 6 ч. / Пермь (май 2017), Общество с ограниченной ответственностью "Аэтерна"., 2017. – С. 121-123.
3. Инструменты и методы менеджмента качества процессов в производственной, коммерческой и образовательной сферах: учебное пособие / С.В. Пономарев, Г.А. Соседов, Е.С. Мищенко и др.; под ред. д-ра техн. наук, проф. С.В. Пономарева. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 212 с.

УДК 622.7; 662.613.1

Дунаева Д.Д., Комарова С.Г., Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Дунаева Дарья Дмитриевна, студент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 5006964@list.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Комарова Светлана Григорьевна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, komsvetka@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Лавриненко Анатолий Афанасьевич, заведующий лабораторией, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, lavrin_a@mail.ru, Москва, Россия. 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4.

Кунилова Ирина Валерьевна, старший научный сотрудник, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, kunilova_i@ipkonran.ru, Москва, Россия. 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4.

Гольберг Григорий Юрьевич, ведущий научный сотрудник, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, gr_yu_g@mail.ru, Москва, Россия. 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4.

В настоящей работе выполнен анализ распределения иттрия, циркония и лантана в золошлаковых отходах (ЗШО), образующихся при сжигании углей различных марок. Установлено, что содержание лантана монотонно убывает с увеличением степени метаморфизма исходного угля, а содержания циркония и иттрия имеют максимум для углей марок Д и Г. Также выявлен характер распределения иттрия и циркония по классам крупности ЗШО. Установлено, что максимальные содержания данных элементов находятся в классе крупностью -40 мкм.

Ключевые слова: Золошлаковые отходы сжигания углей; степень метаморфизма угля; иттрий; цирконий; лантан.

THE DISTRIBUTION OF RARE ELEMENTS IN COAL COMBUSTION ASH AND SLAG.

Dunaeva D.D., Komarova S.G., Lavrinenko A.A., Kunilova I.V., Golberg G.Yu.

Dunaeva Daria Dmitrievna, undergraduate student of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, 5006964@list.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.

Komarova Svetlana Grigorievna, Associate Professor of the Department of IMiZK, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, komsvetka@yandex.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.

Lavrinenko Anatoly Afanasievich, chief of laboratory, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, lavrin_a@mail.ru, Moscow, Russia. 111020, Moscow, Kryukovsky, 4.

Kunilova Irina Valerievna, senior researcher, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, kunilova_i@ipkonran.ru, Moscow, Russia. 111020, Moscow, Kryukovsky, 4.

Golberg Grigory Yurievich, leading researcher, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, gr_yu_g@mail.ru, Moscow, Russia. 111020, Moscow, Kryukovsky, 4.

In this work, the analysis of the distribution of yttrium, zirconium and lanthanum in ash and slag waste, formed during the combustion of various grades of coal, is carried out. It was found that the content of lanthanum decreases monotonically with an increase in the degree of metamorphism of the original coal, and the content of zirconium and yttrium has a maximum for coals of grades D and G. Also, the character of distribution of yttrium and zirconium by ash and slag size classes has been revealed. It was found that most of these elements are contained in the -40 micron class.

Key words: Ash and slag waste from coal combustion; the degree of coal metamorphism; yttrium; zirconium; lanthanum.

Рациональная утилизация золошлаковых отходов (ЗШО), образующихся при сжигании углей на предприятиях теплоэнергетики, является актуальной задачей [1]. В настоящее время в России накоплено около 1,7 млрд тонн ЗШО и ежегодный прирост их количества составляет около 25 млн тонн. Во многих европейских странах утилизируется большая часть текущих и лежалых ЗШО. В РФ в настоящее время нет определенной политики по утилизации ЗШО, только

проводятся исследования в этой области. В частности, получает распространение технология использования ЗШО в производстве стройматериалов. Технические требования для использования ЗШО для производства бетонов приведены в ГОСТ 25592-2019 и ГОСТ Р 57789-2017 для производства заполнителей. Указанные способы утилизации ЗШО в целом являются экономически оправданными, но при этом безвозвратно теряются содержащиеся в ЗШО ценные компоненты:

благородные металлы, редкие и рассеянные элементы, магнитные материалы и другие. В связи с этим, несомненный научный интерес представляет систематизация имеющихся сведений о составе и свойствах ЗШО для выявления зависимостей, позволяющих выбрать материалы, извлечение из которых названных компонентов было бы экономически целесообразно.

Цель настоящей работы: выявление зависимостей содержания некоторых потенциально ценных элементов (ПЦЭ) от степени метаморфизма исходных углей. На основании полученных зависимостей в дальнейшем предполагается выбрать ЗШО, наиболее перспективные в качестве сырья для производства указанных ПЦЭ.

В настоящее время вопрос о систематизации сведений о составе ЗШО с точки зрения их применения в качестве сырья для получения ПЦЭ не решен. В работах на данную тематику встречается анализ угольных пластов на предмет содержания этих элементов, при этом существует потребность в обработке этих данных с целью выявления зависимостей содержания ПЦЭ от марки исходного угля и класса крупности ЗШО. В качестве таких элементов мы будем рассматривать лантан, цирконий и иттрий.

На основании данных, приведенных в работах [2-4], выполнен анализ содержания названных элементов в ЗШО, образовавшихся при сжигании углей различных марок, приведенных в порядке возрастания степени метаморфизма: бурых (марка Б), длиннопламенных (марка Д); газовых (марка Г); отощенно-спекающихся (марка ОС); тощих (марка Т). Установлено, что содержание лантана монотонно убывает с увеличением степени метаморфизма

исходного угля, а содержание циркония и иттрия имеет максимум для углей марок Д и Г.

Также выполнен анализ распределения циркония и иттрия по классам крупности золы Каширской ГРЭС. Было установлено, что наибольшее содержание указанных элементов, соответственно 0,0578 и 0,0067 %, находится в классе крупности -40 мкм.

Для дальнейшей систематизации и обобщения данных, необходимых для выбора наиболее перспективных ЗШО в качестве сырья для производства редких и рассеянных элементов, целесообразно более детальное изучение распределения указанных элементов в золе.

Список литературы

1. Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю., Лусинян О.Г., Кравченко В.Н., Шимкунас Я.М. Рациональная переработка золошлаковых отходов (на примере Каширской ГРЭС) // 14 Международная научная школа молодых ученых и специалистов "Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых", Москва, 28 октября – 01 ноября 2019. – М.: ИПКОН РАН, 2019. – С. 303-306.
2. Потапов С.О., Свиридова М.Н., Танутров И.Н., Толокнов Д.А. Физико-химические свойства золы-уноса от сжигания Экибастузских углей // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45, № 3. – С. 36-39.
3. Куандыкова А.А., Лебедев В.М. О перспективе перевода Омских ТЭЦ на сжигание отечественных углей // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2021. – V. 14, № 1. – P. 118-129.
4. Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности // Вестник Омского университета. – 2009, № 2. – С. 141-151.

УДК 621.794

Комарова С.Г., Миндиярова Ю.Р.

КОМПЛЕКСНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ СРЕДСТВ И МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

Комарова Светлана Григорьевна, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, komsvetka@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Миндиярова Юлия Раиловна, ведущий инженер-технолог по сертификации ООО «ГазСёрф», JuliM991@yandex.ru, Москва, Россия, 125310, Москва, Волоколамское шоссе д.1, стр.1.

С настоящее время многие предприятия несут потери из-за выхода из строя оборудования, возникающего в результате коррозии. Причиной коррозии является не только воздействие внешней среды, но и раннее старение металла, биоповреждения. Вследствие чего, современные производители оборудования находят все более технологически эффективные способы борьбы с коррозией. Все используемые способы защиты должны быть регламентированы и нормированы. Поэтому, одним из эффективных путей решения вопросов защиты металлов от коррозии, является их комплексная стандартизация. В данной работе будет рассмотрен комплекс стандартов, применяемых в производстве оборудования для защиты его от коррозии и старения.

Ключевые слова: стандартизация, коррозия, износ, качество.

COMPREHENSIVE STANDARDIZATION OF MEANS AND METHODS OF PROTECTION AGAINST CORROSION, AGING AND BIOLOGICAL DAMAGE

Komarova S.G., Mindiyarova J.R.

Komarova Svetlana Grigorievna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, komsvetka@yandex.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.

Mindiyarova Yulia Railovna, Leading Process Engineer for certification of GazSurf LLC, JuliM991@yandex.ru, Moscow, Russia, 125310, Moscow, Volokolamskoe shosse, 1, building 1.

Nowadays, many industries suffer losses from the failure of technical products due to damage to products and materials resulting from corrosion. The cause of corrosion is not only exposure to the external environment, but it can also be early aging of the metal, bio-damage. As a result, modern equipment manufacturers are finding more and more technologically effective ways to combat corrosion. All methods of protection used must be regulated. Therefore, one of the most effective ways to solve the problems of protecting metals from corrosion is their comprehensive standardization. This paper will consider a set of standards used in the manufacture of equipment to protect it from corrosion and aging.

Key words: standardization, corrosion, wear, quality.

Коррозия, старение и биоповреждения изделий и материалов – одни из самых разрушительных процессов, наносящих огромные потери для производств любого направления. Таким образом, повышение стойкости и обеспечение надежной защиты от старения материалов и изделий из них – одно из основных направлений увеличения долговечности техники. Потому как, именно сроки службы оборудования и его деталей во многом ограничивают период работоспособности.

С этой целью разработан комплекс стандартов, который определяет систему защиты материалов и изделий от коррозии и старения. Это межотраслевой комплекс стандартов ЕСЗКС - «Единая система защиты от коррозии и старения» (далее - ЕСЗКС). Основным стандартом, устанавливающим определение, назначение, структуру и состав ЕСЗКС, правила наименования и обозначения стандартов системы является межгосударственный стандарт - ГОСТ 9.101-2002 «Единая система защиты от коррозии и старения.

Основные положения». Система ЕСЗКС соответствует современным достижениям науки по вопросам борьбы с коррозией, старением изделий и материалов. В стандартах учтены требования аналогичных стандартов ИСО, МЭК и национальных стандартов США.

Прежде всего стандарты, входящие в этот комплекс направлены на решение следующих проблем:

- обеспечения защиты технологических изделий от указанных видов разрушений в течение заданного срока эксплуатации (хранения);
- взаимосвязи средств и методов защиты на альтернативной основе и их совместимость;
- нанесения высокоэффективных средств защиты преимущественно на основе экологически чистых технологий, предусматривающих охрану окружающей среды и здоровье человека;
- экономию трудовых, материальных и энергетических затрат на всех стадиях разработки, производства и применения средств защиты и т.д.

Для более удобного использования системы, технологи разделяют ее условно на несколько групп, в зависимости от назначения стандарта, определяя такие условия как: район и место эксплуатации; агрессивность природных условий и характер эксплуатации изделия; технические условия на металлы, пластмассы, резины, различные покрытия (металлические, неметаллические, органические, неорганические); методы и средства защиты от коррозии; методы испытаний выбранных материалов и средств их защиты на пригодность в конкретном изделии и конкретных условиях.

Комплекс стандартов распространяется, как правило, на изделия металлические. Для полимерных изделий, комплекс ЕСЗКС требует разработки и внедрения целого ряда новых стандартов. Это связано с тем, что процесс производства полимеров несовершенен. И для того, чтобы находить способы их защиты, необходимо полностью усовершенствовать процесс производства.

Система ЕСЗКС с каждым годом обновляется, т.к. внедряются новые технологии и методы защиты. В последние годы большое внимание уделяется современным лакокрасочным покрытиям, которые находят большое применение в нефтегазовой отрасли.

По данным Росстата стандарты ЕСЗКС позволяют увеличить сроки гарантийного хранения от 15 до 20 лет, снизить от 3 до 5 % стоимость оборудования за счет работ, связанных с защитой от коррозии.

Основной эффект от использования стандартов ЕСЗКС заключается в значительном

повышении работоспособности за счет повышения долговечности и увеличения сроков службы оборудования, благодаря применению новых, более стойких к коррозии материалов и эффективных средств защиты.

Выводы:

1. Применение стандартов в области защиты от коррозии ведет к сокращению затрат на перевооружение производства и увеличению работоспособности оборудования.
2. ЕСЗКС регламентирует основные способы защиты от коррозии, тем самым предоставляя производителям оборудования нормативную основу для их реализации.

Список литературы

1. ГОСТ 9.101-2002 «Единая система защиты от коррозии и старения», Москва, ИПК Издательство стандартов, 2013.
2. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. «Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику», Пер. с англ./Под ред. А. М. Сухотина.—Л.: Химия, 1989.— Пер. изд., США, 1985 — 456 стр.
3. Федосова Н.Л. «Антикоррозионная защита металлов», Иваново, 2009 – 187 стр.
4. Шлугер М.А. «Коррозия и защита металлов», Москва, 1981 – 150 стр.
5. Иванов Е.С. «Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах», Москва, 1986 – 175 стр.

УДК 621.794

Комарова С.Г., Миндиярова Ю.Р.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Комарова Светлана Григорьевна, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, komsvetka@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Миндиярова Юлия Раиловна, ведущий инженер-технолог по сертификации ООО «ГазСёрф», JuliM991@yandex.ru, Москва, Россия, 125310, Москва, Волоколамское шоссе д.1, стр.1.

С развитием нефтегазовой отрасли химической промышленности пристальное внимание привлекают вопросы безопасного использования лакокрасочных покрытий как средств защиты от коррозии. На данное время имеется большое количество стандартов, регламентирующих качество лакокрасочных покрытий. Благодаря им вся продукция, выпускаемая тысячами предприятий, имеет единообразную форму и определенный уровень качества, установленный стандартами.

Процесс стандартизации может осуществляться на нескольких уровнях. В зависимости от этого бывают стандарты европейские (EN), межгосударственные (ГОСТ) и национальные (ГОСТ Р). Также есть такая группа, как технические условия (ТУ) и стандарты организации (СТО) – то есть предприятие само определяет требования к группе или одному продукту.

Ключевые слова: стандартизация, коррозия, лакокрасочные покрытия, качество.

STANDARDIZATION OF PAINTS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

Komarova S.G., Mindiyarova J.R.

Komarova Svetlana Grigorievna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, komsvetka@yandex.ru, Moscow, Russia. 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.

Mindiyarova Julia Railovna, Leading Process Engineer for certification of GazSurf LLC, JuliM991@yandex.ru, Moscow, Russia, 125310, Moscow, Volokolamskoe shosse, 1, building 1.

With the development of the oil and gas branch of the chemical industry, close attention is drawn to the issues of safe use of paint and varnish coatings as a means of protection against corrosion. At this time, there are a large number of standards regulating the quality of paints and varnishes. Thanks to them, all products manufactured by thousands of enterprises have a uniform shape and a certain level of quality established by standards.

The standardization process can take place at several levels. Depending on this, there are European (EN), interstate (GOST) and national (GOST R) standards. There is also such a group as technical specifications (TU) and organization standards (STO) - that is, the company itself determines the requirements for a group or one substance.

Key words: standardization, corrosion, paint and varnish coatings, quality.

В настоящее время большое внимание уделяется качеству лакокрасочных материалов (далее – ЛКМ), применяемых в различных отраслях промышленности. Последние пять лет марочный сортамент ЛКМ вырос в несколько раз. Такое многообразие ассортимента ЛКМ затрудняет их выбор и эффективное применение в промышленности.

Основопологающим стандартом по выбору ЛКМ в зависимости от условий эксплуатации и назначения является межгосударственный стандарт ГОСТ 9.401–2018 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов» (вступил в силу взамен устаревшего ГОСТ 9.401–1991).

В соответствии с Программой национальной стандартизации стандарт был пересмотрен. При разработке ГОСТ 9.401–2018 в первую очередь были сформулированы современные технические требования к ЛКМ, а также расширены возможности их использования для различных условий эксплуатации.

В нефтегазовой отрасли лидером в качестве средства защиты от коррозии выступает ЛКМ. Их используют для покрытия оборудования различного назначения, включая трубопроводы, технологическое оборудование, железнодорожные цистерны. В стандарте большое внимание уделено требованиям безопасности, включая токсичность, технологичность и декоративность. В течении последних пяти лет, ведущими российскими заводами разработан большой ассортимент материалов, специально предназначенный для окрашивания железнодорожных цистерн. Также разработан ряд стандартов по методам испытаний на ряд характеристик, которым должны соответствовать ЛКМ для покраски технологического оборудования, находящегося на открытых площадках.

Отдельно стоит выделить ГОСТ 9.980.5-2009 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Транспортирование и хранение». Росстатом, было доказано, что больше четверти производимой продукции теряет свои качества на стадии хранения. Вследствие этого, многие предприятия-производители ЛКМ пересмотрели

технологии хранения продукции, а также способы ее транспортировки (в зависимости от характеристик продукции).

Стоит отметить, что нормативная база лакокрасочных материалов широко представлена, но требует дальнейшей доработки. Основное положение среди вопросов регулирования качества выпускаемой продукции занимают стандарты, которые бывают нескольких уровней. В преимуществе – ГОСТы. Именно они регламентируют все показатели качества лакокрасочных покрытий.

Выводы:

1. С введением новых ГОСТов на лакокрасочную продукцию потребитель стал получать качественную продукцию с безопасными характеристиками.
2. Расширение методов испытаний ЛКМ на различные характеристики дало возможность предприятиям, которые эксплуатируют технологическое оборудование, самостоятельно выбирать покрытие, которое защитит их инвентарь от коррозии.
3. Принятые государственные стандарты вытеснили продукцию, производимую по техническим условиям, которые занижали требования к ЛКМ. Тем самым с рынка ушла недоброкачественная продукция.

Список литературы:

1. ГОСТ 9.401–2018 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов», Москва, ИПК Издательство стандартов, 2018.
2. Розенфельд И. Л. «Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями», Москва, 1987. - 224 с.
3. Елисоветский А. М., Ратников В. Н., Дорошенко В. Г. и др. «Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование.» Справочник. — М.: Химия, 1992. -415с.
4. Фомин Г.С. «Лакокрасочные материалы и покрытия. Энциклопедия международных стандартов», Москва, 2008 – 752 с.
5. Б.Мюллер, У. Пот. «Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур», Дрезден, 2007 -237 с.
6. В. Хайлен «Добавки для водорастворимых ЛКМ», Берлин, 2011 – 176 с.

УДК 620.197.3

Абрашов А.А., Папаева А.А., Григорян Н.С., Невмятуллина Х.А.

КОНТРОЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: aabrashov@muctr.ru

Папаева Алина Александровна, студент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Одним из способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности непрерывных пленок с водоотталкивающими и антиобледенительными свойствами.

Нами разработаны два раствора для алюминиевого сплава АМгб.

Раствор 1 заведомо противообледенительный, в его состав входят: пропиленгликоль 65%, вода 35%, стеариновая кислота 1,5 г/л, бензотриазол (БТА) 2 г/л, поливинилпирролидон (К30) 15 г/л. Раствор 2 заведомо супергидрофобный. Состав: диметилсульфоксид (ДМСО) и вода в соотношении 7:1, олеиновая кислота 8 мл/л.

Были определены основные показатели для оценки качества антиобледенительных и супергидрофобных поверхностей: коррозионная стойкость, краевой угол смачивания, угол скатывания капли, шероховатость, стойкость к обледенению.

Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, противообледенительная жидкость, контроль качества, обледенение.

CONTROL OF THE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF ANTI-ICING AND SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

Abrashov A.A., Papaeva A.A., Grigoryan N.S., Nevmyatullina H.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

One of the ways to protect metal surfaces from the aggressive environment is the formation of continuous films on their surface with water-repellent and anti-icing properties.

We have developed two solutions for the aluminum alloy AMg6. Solution 1 is known to be anti-icing, it consists of: propylene glycol 65%, water 35%, stearic acid 1.5 g/l, benzotriazole (BTA) 2 g/l, polyvinylpyrrolidone (K30) 15 g/l. Solution 2 is notoriously superhydrophobic. Ingredients: dimethyl sulfoxide (DMSO) and water in a ratio of 7:1, oleic acid 8 ml/l.

The main indicators for assessing the quality of anti-icing and superhydrophobic surfaces were determined: corrosion resistance, wetting edge angle, drop rolling angle, roughness, icing resistance.

Key words: superhydrophobic coating, anti-icing liquid, quality control, icing.

Введение

Обледенение является серьезной и актуальной проблемой. Проблема обрастания льдом встречается во многих отраслях народного хозяйства. Однако наиболее часто принято говорить об обледенении транспортных средств. В первую очередь речь идет о самолетах. Обледенение сильно влияет на аэродинамику воздушного судна и может приводить к серьезным авариям [1].

Есть несколько способов борьбы с обледенением, например, обколка льда. Данный способ может быть действенным в отношении линий электропередач (ЛЭП) или кромки льда на жилых зданиях, однако совершенно не применим в отношении авиации, так как обледенение самолета происходит не только на земле, но и непосредственно в воздухе.

Именно поэтому сегодня активно ведется разработка антиобледенительных покрытий, которые в первую очередь представляют собой противообледенительные жидкости (ПОЖ). ПОЖ используют при обливке самолетов, поездов, кораблей и даже проводов ЛЭП. За

счет понижения температуры замерзания воды на обрабатываемой поверхности не образуется вредной корки льда. Обработка ПОЖ является технологически сложным и дорогостоящим процессом, однако наиболее действенным.

В последнее время все больший интерес вызывает решение проблемы снижения обледенения с использованием льдофобных покрытий. Одними из наиболее перспективных направлений в создании льдофобных поверхностей являются разработка и получение супергидрофобных покрытий на поверхности защищаемых материалов [2–6]. Эффективность такого подхода определяется, с одной стороны, водоотталкивающими свойствами супергидрофобной поверхности, минимизирующими накопление на поверхности воды, которая может кристаллизоваться. С другой стороны, для льдофобных поверхностей характерна низкая адгезия уже образовавшегося льда. Последнее приводит к самопроизвольному удалению льда или инея под действием собственной массы или ветровой нагрузки.

Экспериментальная часть

В ходе работы разработаны два раствора для обработки алюминиевого сплава АМг6. Раствор 1 заведомо противообледенительный (ПО), в его состав входят: пропиленгликоль 65%, вода 35%, стеариновая кислота 1,5 г/л, бензотриазол (БТА) 2 г/л, поливинилпирролидон (К30) 15 г/л. Раствор 2

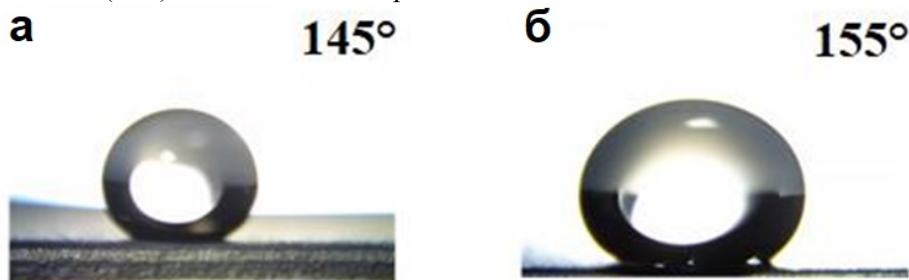


Рис. 1. Фотографии капель воды на поверхности алюминия а – противообледенительное Пк; б – супергидрофобное Пк

По защитной способности покрытия превосходят естественную оксидную пленку на алюминиевом сплаве: ЗСА (ПО) = 82 с, ЗСА (СГФ) = 117 с; ЗСА Al_2O_3 = 4 с.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) показали, что до появления первых очагов коррозии основы образцы с СГФ покрытием выдерживают 140 ч, с ПО покрытием – 108 ч, а с естественной оксидной пленкой – 24 ч.

Установлено, что после экспозиции образцов с супергидрофобным покрытием в камере соляного тумана в течение 80 ч поверхность еще сохраняет гидрофобные свойства, а после 110 ч происходит уменьшение краевого угла смачивания с 155° до 88° , что указывает на ухудшение защитной пленки.

Стойкость к обледенению определяли в морозильной камере при $-18^\circ C$. Стойкость к обледенению измерялась в минутах до образования ледяных отложений на образцах. Также определялась масса наледи за установленный промежуток времени. Перед началом испытаний измеряли массу образцов, далее выдерживали в морозильной камере по вышеуказанному методу. После истечения установленного времени (2 ч) снова определяли массу. Установлено, что наибольшей стойкостью к обледенению обладает образец с супергидрофобным покрытием: 110 мин до появления наледи; масса наледи на образцах после 2 часов испытаний при этом составляет 0,0312 г. Для сравнения поверхность сплава АМг6 без покрытия покрывается наледью уже через 3 мин и через 2 часа испытаний масса наледи составляет 0,074 г.

Вывод

В результате выполненной работы были выбраны следующие показатели, необходимые для проведения

заведомо супергидрофобный (СГФ). Состав: диметилсульфоксид (ДМСО) и вода в соотношении 7:1, олеиновая кислота 8 мл/л.

По результатам испытаний установлено, что покрытия, имеют следующий краевой угол смачивания: СГФ Пк 155° , ПО Пк 145° (рис. 1).

контроля качества противообледенительных и супергидрофобных покрытий: коррозионная стойкость, краевой угол смачивания, угол скатывания, шероховатость, стойкость к обледенению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

Список литературы

1. Руководство по защите ВС от Наземного Обледенения Аэропорта "Домодедово" // Аэропорт Домодедово. Издание 8. 2012. 76 с.
2. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nano-fluorocarbon coating on icing // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 7219-7224.
3. Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 6264–6269.
4. Antonini C., Innocenti M., Horn T., et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems // Cold Regions Science and Technology. 2011. V. 67. P. 58–67.
5. Saleema N., Farzaneh M., Paynter R., Sarkar D. Prevention of Ice Accretion on Aluminum Surfaces by Enhancing Their Hydrophobic Properties // Journal of Adhesion Science and Technology. 2011. V. 25. P. 27–40.
6. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // ЭЛЕКТРО. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. 2011. № 6. С. 39-47.

УДК 389.004.12

Полякова Л.В., Василенко О.А., Комарова С.Г.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Полякова Людмила Васильевна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, polyakova1803@mail.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Василенко Оксана Анатольевна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ovasilenko@muctr.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Комарова Светлана Григорьевна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, komsvetka@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

За последние годы метрологическое обеспечение стало инструментом, который способствует повышению качества выпускаемой продукции, поэтому на предприятиях все больше изучаются проблемы метрологического обеспечения и его влияние на развитие производственных процессов. Метрологическое обеспечение представляет собой установление и использование научных, организационных основ и ряд технических средств, норм и правил, которые необходимы для соблюдения принципа единства и требуемой точности измерений.

Единство измерений является конечной общественной целью, при достижении которой удовлетворяются общественные потребности в результатах измерений.

Ключевые слова: метрологическое обеспечение, единство и достоверность измерений, точность и качество измерений.

METROLOGICAL SUPPORT OF CHEMICAL ENTERPRISES

Polyakova L., Vasilenko O., Komarova S.

Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, Moscow, Russia.

In recent years, metrological support has become a tool that contributes to improving the quality of products, so enterprises are increasingly studying the problems of metrological support and its impact on the development of production processes.

Metrological support is the establishment and use of scientific, organizational bases and a number of technical means, norms and rules that are necessary to comply with the principle of unity and the required accuracy of measurements.

The unity of measurements is the ultimate social goal, with the achievement of which the public needs for measurement results are met.

Keywords: metrological support, unity and reliability of measurements, accuracy and quality of measurements

Понятие «метрологическое обеспечение» (МО) включает в себя установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности измерения и применяется, как правило, по отношению к измерениям (испытанию, контролю) в целом. В то же время допускают использование термина «метрологическое обеспечение технологического процесса (производства, организации)», подразумевая при этом МО измерений (испытаний или контроля) в данном процессе, производстве, организации.

За последние годы МО стало инструментом, который способствует повышению качества выпускаемой продукции, поэтому на предприятиях все больше внимания уделяется использованию научных, организационных основ и ряда технических средств, норм и правил, которые необходимы для соблюдения принципа единства и требуемой точности измерений.

Контроль за качественной и безопасной продукцией, изготавливаемой на производстве, обеспечивает производственная лаборатория, и МО является главным условием технической компетентности лаборатории.

Помимо оснащения лаборатории испытательным оборудованием и средствами измерений достаточными для проведения испытаний выпускаемой продукции, она должна иметь полный комплект нормативных, технических, методических и других необходимых документов, которые регулируют сферу ее деятельности.

В обязательном порядке производственная лаборатория должна располагать общими инструкциями по технике безопасности и инструкциями по эксплуатации приборов, персоналом, помещениями, вспомогательными службами, необходимыми для осуществления лабораторной деятельности.

Информация о наличии материально-технического оснащения лаборатории, условиях проведения испытаний, а также сведения о существующей нормативно-технической и методической документацией должны быть изложены в паспорте лаборатории.

При проведении работ по стандартизации и метрологическому обеспечению в лаборатории должны выполняться требования по правилам отбора, консервации, хранения и транспортировки проб, приготовление чистых растворов, анализ титров,

соблюдение сроков и правил хранения, а также корректное оформление документации по проведению испытаний.

Следует отметить, что специфика измерений состава веществ и материалов заставляет основным методом обеспечения единства измерений выбрать использование стандартных образцов материалов и использование стандартных справочных данных о свойствах чистых веществ, их смесей, сплавов и т. д.

Основные положения метрологического обеспечения испытаний по защите материалов от коррозии представлены в ГОСТ Р 9.9905-2007 (ИСО 7384:2001; ИСО11845:1995) «Единая система защита от коррозии и старения», который распространяется на металлы, сплавы, защитные покрытия, средства противокоррозионной защиты, изделия, детали, металлические полуфабрикаты и другую аналогичную продукцию (далее - продукция) и утверждает общие требования к образцам, аппаратуре и проведению коррозионных испытаний.

Требования, установленные настоящим стандартом, предназначены для применения в других стандартах на коррозионные испытания в искусственных атмосферах, а также на ускоренные методы испытания и на конструкцию новых камер: ГОСТ 5272, ГОСТ 9.008, ГОСТ 9.072, ГОСТ 9.103; ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

Перед проведением испытаний разрабатывают программу испытаний, которая должна содержать следующую информацию:

- цель испытания (определяемые показатели, вид и точность информации, которая должна быть получена в результате испытаний);

- характеристику испытуемых металлов, сплавов или средств защиты от коррозии (состояние поверхности образца и его геометрические параметры, структура и другие свойства материалов, вид полуфабриката, режим термообработки; толщина покрытия, описание средств и технологических особенностей противокоррозионной защиты);
- параметры и (или) количественные показатели и пределы, подлежащие определению;

- аппаратуру и оборудование, включая требования к техническим характеристикам;

- количество испытуемых образцов;

- характеристику образца сравнения (включая тип, марку и его основные качественные и количественные показатели для реализации цели испытаний);

- описание подготовки к испытанию, включая:

- 1) способ маркировки образцов;

- 2) порядок отбора, транспортирования и хранения образцов (проб);

- 3) операции подготовки к испытаниям, включая способы и режимы нанесения противокоррозионной защиты на образцы, проверку испытательного и

измерительного оборудования перед каждым испытанием;

- метод испытания, включая условия проведения с характеристикой факторов химического и физического воздействия, последовательность и периодичность воздействия, способ регистрации наблюдений и результатов измерений; общую продолжительность, расположение и, в некоторых случаях, перемещение образцов, периодичность съёмов и осмотров образцов во время испытания, количество снимаемых образцов и количество контрольных образцов, метод удаления продуктов коррозии;

- обеспечение заданной коррозионной атмосферы в испытательной камере, вне зависимости от расположения образцов в камере;

- критерии и методы оценки результатов испытания.

Коррозионная среда должна быть точно описана. Особенно это касается природы, состава, способа подготовки и условий воздействия коррозионной среды. Информация о природе коррозионной среды должна указывать являются ли используемые растворы, газы или твердые вещества природного происхождения обычно применяемыми в технологическом процессе или они специально приготовлены. Если количественный химический состав среды неизвестен, его определяют аналитически, при этом также учитывают и количества примесей и загрязнений. Для водных растворов должны быть указаны значения рН и, если это возможно, окислительно-восстановительный потенциал.

Для коррозионной среды в виде растворов на результаты испытаний часто влияет количество содержащихся растворенных газов; в виде газов - содержание влаги и твердых веществ, в виде твердых веществ - содержание влаги. В процессе испытаний необходимо контролировать состав коррозионной среды и при необходимости проводить ее корректировку до исходных значений. При этом протокол (отчет) испытания должен содержать сведения о том, проводилась ли и как часто, в каких количествах замена или корректирование коррозионной среды до постоянного (исходного) значения.

Список литературы

1. Полякова Л.В., Мазурова Д.В. Законодательная метрология: учеб. пособие/ – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 48 с.

2. Положение о производственной лаборатории [Электронный ресурс] // <http://prom-nadzor.ru/content/polozhenie-o-proizvodstvennoy-laboratorii>

3. Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. Издание второе, исправленное и дополненное- М.: Техносфера, 2019. – 318 с.

УДК 622.79

Резчикова П.С., Комарова С.Г., Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЛОКУЛЯНТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЕ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Резчикова Полина Сергеевна, студент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, polinarezhnikova@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Комарова Светлана Григорьевна, доцент кафедры ИМиЗК, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, komsvetka@yandex.ru, Москва, Россия. 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Лавриненко Анатолий Афанасьевич, заведующий лабораторией, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, lavrin_a@mail.ru, Москва, Россия. 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4.

Кунилова Ирина Валерьевна, старший научный сотрудник, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, kunilova_i@ipkonran.ru, Москва, Россия. 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4.

Гольберг Григорий Юрьевич, ведущий научный сотрудник, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, gr_yu_g@mail.ru, Москва, Россия. 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4.

В настоящей работе приведено обоснование нового метода непрерывного контроля концентрации флокулянтов в технологических водах обогатительных фабрик, заключающегося в измерении оптической плотности водной суспензии пигмента с крупностью частиц 1-10 мкм (в среднем 5 мкм) по схеме автоматического уравновешенного моста. На основании расчётных данных показано, что предлагаемый метод позволяет определять концентрацию флокулянтов в воде порядка 10-250 мг/м³.

Ключевые слова: флокулянты; технологическая вода обогатительных фабрик; пигменты; нефелометрия; автоматический уравновешенный мост.

SUBSTANTIATION OF THE METHOD FOR CONTINUOUS MONITORING OF THE CONCENTRATION OF FLOCCULANTS IN THE PROCESS WATER OF BENEFICIATION PLANTS

Rezchikova P.S., Komarova S.G., Lavrinenko A.A., Kunilova I.V., Golberg G.Yu.

Russian University of Chemical Technology. D.I. Mendeleev
Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences

In this work, we substantiate a new method for continuous monitoring of the flocculants concentration in the process waters of beneficiation plants, which consists in measuring the optical density of an aqueous suspension of a pigment with a particle size of 1-10 microns (on average 5 microns) using the Wheatstone bridge system. Based on the calculated data, it is shown that the proposed method allows determining the concentration of flocculants in water of the order of 10-250 mg/m³.

Key words: flocculants; process water of beneficiation plants; pigments; nephelometry; Wheatstone bridge.

Синтетические полимерные флокулянты находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в обогащении полезных ископаемых [1]. В то же время задача оптимизации расхода флокулянтов до конца не решена. Поэтому чрезмерный расход флокулянтов в технологических процессах ведет к нежелательным последствиям. Кроме увеличения себестоимости продукции, это приводит к таким нежелательным процессам, как агрегирование минеральных частиц в процессах гравитационного и флотационного обогащения полезных ископаемых, что, в свою очередь снижает качество концентрата. Важнейшей задачей оптимизации расхода флокулянтов является разработка надежных непрерывных методов инструментального контроля малых концентраций флокулянтов в технологических водах обогатительных предприятий. Создание таких методов позволит свести к минимуму неоправданные потери флокулянтов при сохранении

высокой эффективности процесса разделения суспензий с применением флокулянтов.

В настоящее время в зарубежной практике получает распространение флюоресцентный метод определения концентрации флокулянтов в воде, основанный на образовании флюоресцентных комплексов при добавлении к флокулянтам определенных реагентов [2]. Чувствительность данного метода ориентировочно на уровне нескольких мг/л (г/м³). В то же время, остаточная концентрация флокулянтов в технологических водах обогатительных фабрик находится на уровне нескольких мг/м³ (мкг/л), и это обуславливает необходимость разработки более чувствительных методов. С учётом того, что оптические свойства дисперсных систем могут существенно изменяться при добавлении весьма малого количества флокулянта (менее 1 мг/л) [3], есть основания полагать, что перспективным может быть способ выявления малых концентраций флокулянта, основанный на определении оптических свойств окрашенных водных

суспензий, например, нефелометрия. Для приготовления таких суспензий целесообразно использовать цветные или белые пигменты с крупностью частиц от 1 до 10 мкм. Крупность свыше 10 мкм нежелательна, так как суспензии таких частиц являются седиментационно неустойчивыми. Крупность частиц менее 1 мкм также нежелательна, поскольку такие частицы флокулируются по перикинетическому варианту. В результате характерное время флокуляции может составлять несколько десятков минут, что значительно превышает характерное время измерения.

Измерение оптических свойств суспензии пигментов целесообразно осуществлять в проточных ячейках: для суспензий цветных пигментов представляется целесообразным спектрофотометрический метод, а для белого пигмента (например, CaCO_3) – нефелометрический метод.

Предлагаемый способ контроля основан на непрерывном измерении концентрации флокулянтов в водных суспензиях. Схема с автоматическим уравновешенным мостом сравнивает сигналы от измерительных ячеек. Осуществляется сравнение электрического сигнала от двух измерительных ячеек, в которых определяется оптическая плотность двух суспензий:

- суспензия сравнения, приготовленная из окрашенного или белого тонкодисперсного материала с крупностью частиц 1-10 мкм;

- исследуемая суспензия, содержащая тот же материал и ту же концентрацию, но с добавлением технологической воды, в которой могут содержаться флокулянты.

При наличии в исследуемой суспензии флокулянтов происходит агрегация частиц пигмента. Следовательно, оптические свойства суспензии изменяются и возникает дисбаланс сигнала от этих измерительных ячеек. Этот сигнал фиксируется измерительным мостом и может использоваться для регулирования расхода флокулянтов в технологических процессах.

Для определения чувствительности предложенного метода необходимо определить, при каких условиях макромолекулы флокулянта в водной среде агрегируют частицы пигмента. Рассмотрим водную суспензию пигмента с крупностью частиц 1-10 мкм (в среднем 5 мкм). Согласно формуле, приведенной в работе [4], расстояние между соседними частицами в суспензии (a) прямо пропорционально диаметру частиц (d) и пропорционально корню кубическому из отношения плотности твёрдой фазы (ρ) к концентрации твёрдой фазы (C_T):

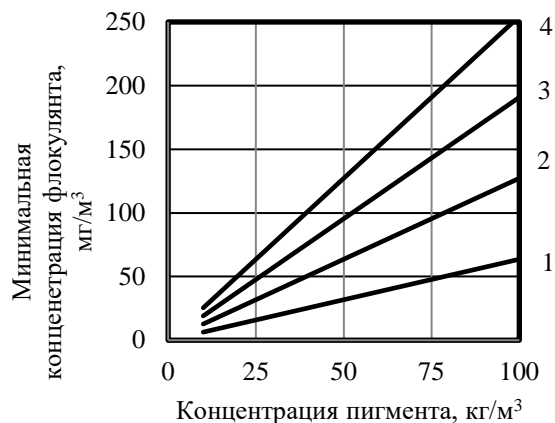
$$a = d \sqrt[3]{\frac{\pi \rho}{6 C_T}} \quad (1)$$

Рассмотрим ячейку водной суспензии пигмента, представляющего собой куб с длиной ребра a . В этой ячейке содержится 15 частиц твёрдой фазы. Учитывая, что одна макромолекула флокулянта связывает между собой две частицы флокулянта, две макромолекулы – три частицы, ..., ($N-1$) макромолекулы – N частиц, определяем, что для флокуляции всех частиц в ячейке необходимо 14 макромолекул флокулянта с молярной массой M (кг/кмоль). Исходя из этого условия

и выражая массу макромолекулы как $M \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, определяем концентрацию флокулянта (C_Φ), обеспечивающую агрегирование всех частиц в ячейке:

$$C_\Phi = \frac{2,33 \cdot 10^{-26} M}{a^3} \quad (2)$$

На рисунке представлены результаты расчётов значения C_Φ в зависимости от C_T по формуле (2) для водной суспензии CaCO_3 ($\rho=2800$ кг/м³, $d=5$ мкм) в присутствии флокулянтов со значениями M , равными 5, 10, 15 и 20 млн кг/кмоль.



1-4 – значение M составляет соответственно 5, 10, 15 и 20 млн кг/кмоль

Рисунок – Зависимость минимальной концентрации флокулянта от концентрации пигмента

Из представленных расчетных данных видно, что в диапазоне значений концентрации пигмента от 10 до 200 кг/м³ значения минимальной концентрации флокулянта в данной суспензии возрастает монотонно от приблизительно 10 до 250 мг/м³. Для уточнения полученных расчетных данных планируется выполнить экспериментальные исследования по определению оптической плотности водной суспензии цветного или белого пигмента с крупностью частиц 1-10 мкм в зависимости от концентрации пигмента и концентрации флокулянтов.

Список литературы

1. Добыча и обогащение угля. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 37-2017. – М.: Бюро НДТ, 2017. – 294 С.
2. N.S.C. Becker, D.M. Bennett, B.A. Bolto, D.R. Dixon, R.J. Eldridge, N.P. Le, C.S. Rye. Detection of polyelectrolytes at trace levels in water by fluorescent tagging // *Reactive & Functional Polymers*. – 2004, V. 60. – P. 183-193.
3. V. Onen, M. Gocer. The effect of single and combined coagulation/flocculation methods on the sedimentation behavior and conductivity of bentonite suspensions with different swelling potentials // *Particulate Science And Technology*. – 2018. – V. 37, № 7. – P. 823-830.
4. Кармазин В.В., Кармазин В.И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых – М.: Горная книга, 2012. – 287 с.

УДК 389.004.12

Полякова Л.В., Малюгина А.С.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРА В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

Полякова Людмила Васильевна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии. Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., д.9. Тел.+79651814143, e-mail:polyakova1803@mail.ru

Малюгина Александра Сергеевна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, студентка кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии. Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., д.9. ,e-mail bloom1601@mail.ru

Изобретение лазеров открыло новые возможности для метрологии в различных направлениях измерительной техники. Показаны уникальные физические свойства лазерного излучения – высокая монохроматичность и когерентность, низкая расходимость излучения и его лазер, об высокие удельные энергетические характеристики позволили создать перспективный вид высококонцентрированного источника энергии, который нашел широкое применение в различных отраслях науки и техники, промышленности и, в частности, в машиностроении и приборостроении.

Ключевые слова: лазер, измерительная техника, лазерное излучение, обработка поверхности

The use of a laser in measurement technology

Lyudmila V. Polyakova, D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Associate Professor of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection. Address: 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047. Tel.+79651814143, e-mail:polyakova1803@mail.ru

Malyugina Alexandra Sergeevna, D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, student of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection. Address: 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047, e-mail bloom1601@mail.ru

The invention of lasers has opened up new opportunities for metrology in various areas of measurement technology. The unique physical properties of laser radiation are shown – high monochromaticity and coherence, low divergence of radiation and its laser, and high specific energy characteristics made it possible to create a promising type of highly concentrated energy source that has found wide application in various branches of science and technology, industry
Keywords: laser, measuring equipment, laser radiation, surface treatment

Использование электромагнитного излучения атомов и молекул стало возможным после создания квантовых усилителей в волновом и оптическом диапазонах или, как их принято называть, мазеров и оптических квантовых генераторов (лазеров). Слово ЛАЗЕР является транскрипцией английской аббревиатуры LASER., что отражает физическую сущность процесса генерации лазерного излучения Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation - усиление света с помощью вынужденного излучения. Таким образом, лазерное излучение – это разновидность электромагнитного излучения оптического диапазона, которое, обладая рядом уникальных физических свойств.

Изобретение лазеров и мазеров открыло новые возможности для метрологии в различных направлениях измерительной техники.

Уникальные физические свойства лазерного излучения – высокая монохроматичность и когерентность, низкая расходимость излучения и его высокие удельные энергетические характеристики позволили создать перспективный вид высококонцентрированного источника энергии, который нашел широкое применение в различных отраслях науки и техники, промышленности и, в частности, в машиностроении и приборостроении. Диапазон эффективного

применения лазеров чрезвычайно широк. Лазерная техника и лазерные технологии успешно используются в микроэлектронике, автомобильной, аэрокосмической, электротехнической, атомной, судостроительной, станкоинструментальной, сельскохозяйственной, медицинской и многих других отраслях промышленности. Высокая концентрация энергии лазерного пучка в локальном объеме пространства, высокоскоростное управление изменением энергии во времени и ее быстрое перемещение в пространстве открыли принципиально новые возможности в сфере обработки материалов. Сущность обработки материалов концентрированными и высококонцентрированными потоками энергии заключается в преобразовании, с определенным коэффициентом полезного действия, энергии источника в тепловую энергию, которая производит изменения структурно-фазового состояния поверхностного слоя или агрегатного состояния вещества. Современные технологии «горячей» обработки материалов все больше дополняют, а иногда и вытесняют классические методы «холодной» обработки в машиностроении.

Технологии лазерной термообработки, сварки, резки, пайки, наплавки, модификации, легирования, маркировки, гравировки, прошивки отверстий,

лазерно-плазменной, химико-термической обработки, гибридные лазерные технологии находят все большее применение в различных видах производств машиностроительных предприятий – заготовительном, инструментальном, сварочном, термическом, гальваническом, металлургическом, механообрабатывающем, ремонтном и др.. Высокая технико-экономическая эффективность применения лазеров при обработке различных материалов обусловлена не только их преимуществами как высококонцентрированных источников энергии, но и их гибкостью и универсальностью как технологических инструментов. Степень насыщения лазерным оборудованием в наше время является одним из важнейших критериев научного и технического развития для всех индустриально развитых стран мира. Необходимо отметить, что в технически развитых странах мирового сообщества лазерные технологии уже вошли во **многие отраслевые стандарты**, что делает принципиально невозможным участие в международных кооперациях промышленных предприятий, не оснащенных лазерным оборудованием. В настоящее время в промышленности и, в частности, в машиностроении.

Очистка поверхности является одной из базовых технологий во многих отраслях промышленности.

Для некоторых видов производств – сварочного, лакокрасочного, гальванического – очистка поверхности является актуальнейшим вопросом, так как высокое качество очистки поверхности гарантирует высокий ресурс и надежность работы различных изделий. В настоящее время имеется достаточно много традиционных методов очистки поверхности: механических, ультразвуковых, химических, электрохимических и других, успешно используемых в промышленности. Традиционные технологии очистки поверхности не в полной мере удовлетворяют все более возрастающим требованиям промышленности. Как известно, излучение лазера открывает возможность испарения любых металлов при длительности воздействия наносекунды и менее. Высокая производительность лазерной очистки поверхности открывает широкие потенциальные возможности внедрения данной технологии в различных отраслях промышленности.

В процессе производства и эксплуатации детали машин и механизмов подвергаются металлургическим, механическим, химическим, термическим и радиационным воздействиям, которые приводят к значительным изменениям в поверхностном слое. Традиционно дефекты поверхности и поверхностного слоя металла удаляются механической, ультразвуковой, химической и электрохимической обработкой и другими 11 методами.

Химические методы очистки поверхности от загрязнений органического характера имеют следующие недостатки: 1. Низкая производительность. 2. Процесс является экологически неблагоприятным. 3. Требуются расходные материалы. 4. Процесс не

позволяет удалять загрязнения неорганического характера. 5. Процесс не позволяет удалять дефекты поверхностного слоя. **Электрохимическое обезжиривание** Электрохимическое обезжиривание целесообразно применять для снятия с поверхности металла небольшого слоя жира. Обычно этому процессу предшествует химическое обезжиривание, которое удаляет основную массу загрязнений. По сравнению с химическим, электрохимическое обезжиривание дает более качественную очистку поверхности металла. **Механическая обработка поверхности** деталей предназначена для очистки поверхности от окисных пленок, окалины, ржавчины, поверхностных дефектов, неорганических загрязнений. **Лазерная обработка поверхности деталей.** Свойства лазерного излучения проявляются в самых различных технологических возможностях обработки материалов – универсальности, гибкости, локальности обработки в пространстве и во времени, производительности, прецизионности, селективности, корпоративности, «безызносности». Прецизионность перемещения пучка лазера в пространстве обеспечивается компьютерными системами управления и механизмами перемещения. Высокие точности перемещения позволяют изготавливать с помощью лазера прецизионные детали машин и механизмов и обеспечивать высокую технологическую воспроизводимость технологических процессов. Лазерный пучок, как технологический инструмент, не подвержен износу, в отличие, например, от резца или фрезы, применяющихся при механической обработке. Эффект «безызносности» дает пучку лазера большие экономические преимущества, и обеспечивает высокую воспроизводимость технологических процессов. Очень интересным свойством лазерного пучка, как технологического инструмента, является также то, что на него не действуют высокие и низкие температуры, электрические и магнитные поля, то есть пучок лазера устойчив ко многим внешним физическим воздействиям. Физические основы лазерной очистки поверхности Физические процессы, происходящие при лазерной очистке поверхности, отличаются большим разнообразием и зависят от плотности мощности лазерного излучения на поверхности.

Библиография:

1. Иванов В.С., Котюк А.Ф., Либерман А.А., Овсик Я., Улановский М.В., Фотометрия и радиометрия оптического излучения (общий курс) – М. Полиграф Сервис, 216 с., 2009 г.
2. Золотаревский Ю.М., Мнев И.В. Исследование метрологических характеристик калориметрических преобразователей энергии импульсного лазерного излучения. Измерительная техника, 2008, № 4, с. 19-22
3. Золотаревский Ю.М., Ковалев А.А., Костин А.А., Котюк А.Ф., Либерман А.А., Моисеев С.В. Компьютерное моделирование оптического радиометра – Измерительная техника, 327с., 2009 г.

УДК 620.197.3

Вагапов Р.К.

АНАЛИЗ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Вагапов Руслан Кизитович, к.х.н., начальник лаборатории защиты от атмосферной и внутренней коррозии Корпоративного научно-технического центра коррозионного мониторинга и защиты от коррозии
e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» 142717, Российская федерация, Московская обл., Ленинский р-н, с. п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый проезд №5537, вл. 15, стр.1

Проблема внутренней коррозии и обеспечения защитных противокоррозионных мероприятий является актуальной проблемой на объектах добычи углеводородного сырья. В таких условиях важным является рациональный выбор эффективных и доступных методов коррозионных испытаний для получения достоверных данных. Имитационные испытания должны носить комплексный характер и наиболее точно моделировать коррозионные факторы и эксплуатационные условия месторождения по добыче углеводородов.

Ключевые слова: методы испытаний, коррозия, ингибиторы коррозии

ANALYSIS OF THE NECESSITY AND POSSIBILITY OF APPLICATION OF DIFFERENT RESEARCH METHODS WHEN PERFORMING CORROSION TESTS

Vagapov R. K.

Limited Liability Company «Scientific-Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies — VNIIGAZ» (LLC «VNIIGAZ»), Moscow region, Russian Federation

The problem of internal corrosion and the provision of protective anti-corrosion measures is an urgent problem at hydrocarbon production facilities. Under such conditions, it is important to make a rational choice of effective and affordable corrosion test methods to obtain reliable data. Simulation tests should be comprehensive and most accurately simulate the corrosive factors and operating conditions of the field for the production of hydrocarbons.

Key words: test methods, corrosion, corrosion inhibitors

Наличие коррозионных компонентов в добываемых и транспортируемых с нефтяных и газовых месторождений углеводородах может оказать негативное воздействие на эксплуатационную надежность на стальные инфраструктурные объекты [1-3]. Вместе с углеводородами может добываться вода (пластовая или конденсационная), которая является основным интенсификатором коррозионных процессов в присутствии агрессивных диоксида углерода (CO₂) и/или сероводорода (H₂S). Такие коррозионно-активные среды, контактируя с промышленными оборудованием и трубопроводами, будут вызывать внутреннюю коррозию.

При выборе методов испытаний следует учитывать эксплуатационные объект исследований. На объектах добычи газа большая часть внутренней поверхности трубопроводов будет контактировать с паровой фазой. С учетом этого можно выделить несколько основных зон образования коррозии [4]:

- нижняя часть трубы (при скоплении влаги или bottom-of-line corrosion (BOL));
- верхняя часть трубы (при конденсации влаги или top-of-line corrosion (TOL));
- места скопления влаги (щели, зазоры, застойные зоны, перепад высот и т. д.).

Большинство широко применяемых методов и способов коррозионных испытаний, применяемых для объектов добычи газа и нефти, проводятся в водной /водно-углеводородной средах:

-статические условия испытаний направлены на имитацию застойных и тупиковых мест;

-динамические условия испытаний воспроизводят условия движения жидкостного потока по трубопроводной системе.

Данные виды испытаний относятся к нижней части сечения трубы для условий скопления и движения жидкости (BOL коррозия).

Особыми являются проявления TOL коррозии, которые имитируют воспроизводящих условия выпадения и конденсации влаги, которые создаются при наличии градиента температур между добываемым газом и окружающей средой и которые характерны только для эксплуатации оборудования и трубопроводах на газовых месторождениях. Отличительной чертой TOL коррозии, как в присутствии CO₂, так и в H₂S, является локальный характер коррозионных поражений. Скорость локальной коррозии достигает до 1-2 мм/год [4-5].

В таблице приведен свод данных по проводимым коррозионным испытаниям, каждый их которых позволяет получать отдельные сегменты информации по коррозии и эффективности ингибиторной защиты. Комплексный характер проводимых испытаний позволяет по их итогам получать более полную информацию по коррозионной ситуации и защитных функциях ингибиторов коррозии.

Таблица. Комплекса коррозионных испытаний при оценке коррозионности сред и подборе ингибиторов коррозии.

Тип испытания	Параметры испытаний	Условия испытаний / условия измерения	Тип информации
Водная фаза (VOL коррозия), с барботированием CO ₂	U-образная ячейка с перемешиванием	Без углеводорода	общая скорость коррозии
	Пузырьковый (Bubble Test)	С углеводородом	общая скорость коррозии
Паровая фаза	Над водным раствором	Без контакта с водной фазой	общая скорость коррозии
При конденсации влаги (TOL коррозия), закачка CO ₂ / H ₂ S	Градиент температур (для конденсации влаги)	Без нагрева	общая / локальная скорость коррозии
		С нагревом	
Автоклавные испытаний (водная фаза, VOL коррозия)	P (CO ₂) / P (H ₂ S), температура	При давлении и температуре	
Снятие поляризационных кривых	Барботирование CO ₂ / H ₂ S	С выбором температурного режима	Механизмы коррозии
Метод линейного поляризационного сопротивления	Барботирование CO ₂ / H ₂ S	Адсорбция/десорбция ингибиторов коррозии (ингибиторных пленок)	общая скорость коррозии

Образование продуктов коррозии играет важную роль в протекании коррозионных процессов, а также оказывает влияние на эффективность ингибиторной защиты. Например, в сероводородных средах образующая пленка сульфида железа (макинавита) в зависимости от свойств может обладать определенными защитными свойствами. Известно, что именно на слой FeS происходит адсорбция

ингибиторов сероводородной коррозии, и на образовании «сульфидного мостика» основан механизм их защитного действия. По данным наших исследований (рисунок) после автоклавных испытаний в сероводородсодержащих растворах образуется слой макинавита. Основным осадком, образующимся при углекислотной коррозии, был получен сидерит, FeCO₃.

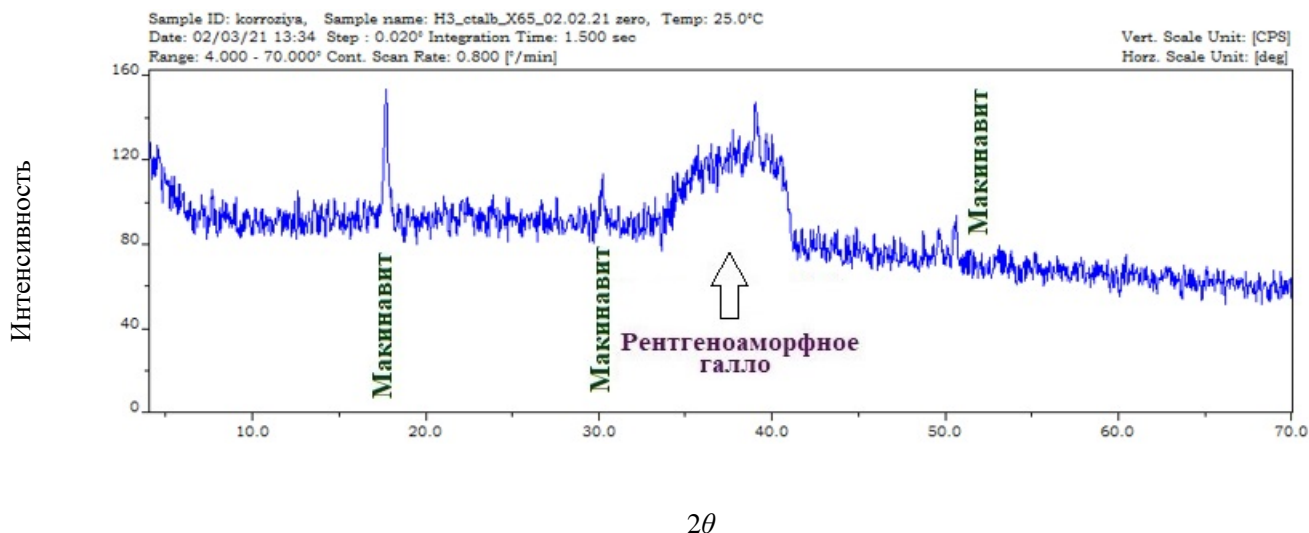


Рисунок. Идентифицированная экспериментальная дифрактограмма продуктов коррозии, полученных после автоклавных испытаний на стали X65 в сероводородной среде

При выполнении анализа продуктов коррозии были использованы результаты испытаний ООО «Газпром ВНИИГАЗ» методом рентгеновской дифракции, методическое проведение которых было описано в [6]. Природа образующихся продуктов коррозии влияет на их свойства, на которые в свою очередь оказывает воздействие условия испытаний. Фазовый анализ показал, что могут образовываться,

как на поверхности стали могут образовываться кристаллические, так и совместно кристаллические и рентгеноаморфные вещества. Можно сказать, что исследование состава отложений позволяет получать полезные данные о механизме протекания коррозии, влиянии на нее состава среды, эксплуатационных условий, материального исполнения оборудования и трубопроводов и других факторов. Совместно с

коррозионными возможно применение различных физических методов анализа (метод газовой хроматографии с масс-спектрометрией, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, рентгеновская дифракция), которые могут дать дополнительную необходимую информацию.

По принципу дозирования ингибиторов коррозии возможными применяемыми технологиями являются либо непрерывное дозирование реагента в эксплуатационные среды, либо технология периодической ингибиторной обработки. Данное условие влияет на выбор методов и способ внесения/нанесения ингибитора в испытательную среду. При имитировании периодических режимов дозирования наиболее важными будут пленкообразующие свойства реагента, на оценку которых и будет направлен комплекс испытаний.

Как приведено в таблице, для исследования механизмов коррозии и влияния ингибитора коррозии на них в процессе обеспечения ингибиторной защиты важным является применение электрохимического метода снятия поляризационных кривых. В процессе оценки пленкообразующих свойств ингибиторов коррозии для испытаний по десорбции ингибиторной пленки может использоваться метод линейного поляризационного сопротивления. Скорость коррозии датчиков с предварительно нанесенной пленкой ингибитора коррозии в процессе испытаний увеличивается со временем по мере десорбции реагента.

По результатам проведенного анализа можно отметить, что:

- испытаний должны носить комплексный характер;
- предложенный и применяемый комплекс коррозионных и аналитических испытаний позволяет наиболее полно изучить коррозионную ситуацию на объекте добычи газа и подобрать оптимальные и эффективные средства защиты от коррозии;
- для изолирования поверхности сталей в условиях агрессивного воздействия необходимо, чтобы пленка продуктов коррозии была плотноупакованной, что является более достижимым

в присутствии хорошо сформированных кристаллических соединений. Наличие рентгеноаморфных веществ будет разрыхлять коррозионные продукты, делая их более пористыми, менее защитными и недостаточно эффективными в агрессивных сероводородных условиях.

Список литературы

1. **Кантюков Р.Р., Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К.** Оценка опасности внутренней углекислотной коррозии по отношению к промышленным оборудованию и трубопроводам на газовых и газоконденсатных месторождениях // Безопасность труда в промышленности. – 2021. - №2. - С. 56-62.
2. **Слугин П.П., Полянский А.В.** Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ. // Наука и техника в газовой промышленности. - 2018. - № 2 (74). - С. 104-109.
3. **Корякин А.Ю., Дикамов Д.В., Колинченко И.В. и др.** Опыт подбора ингибиторов коррозии для защиты от углекислотной коррозии объектов второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2018. - № 6. - С. 48-55.
4. **Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А., Запевалов Д.Н.** Протекание коррозионных процессов на стали при конденсации влаги и в присутствии диоксида углерода // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2020. - № 8. - С. 41-45.
5. **Singer M.** Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment // Corrosion. – 2017. – V. 73. - Is. 8. – P. 1030-1055
6. **Михалкина О.Г.** Применение метода рентгеновской дифракции для исследования зерна и техногенных продуктов // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2016. – № 4 (28). – С. 96–107.

УДК 389.004.12

Полякова Л.В., Гладкова С.С.

ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ, ЭТАЛОНЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ

Полякова Людмила Васильевна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии. Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., д.9. Тел.+79651814143, e-mail:polyakova1803@mail.ru

Гладкова Софья Сергеевна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Студентка кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии. Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., д.9. ,e-mail sofi2103@list.ru

Известно, что во все времена проблема определения времени была актуальна. Важным показателем измерений является их точность, которая представляет собой ту степень близости итогов измерения к некоторому действительному значению, которая используется для качественного сравнения измерительных операций. В качестве количественной оценки, как правило, используется погрешность измерений.

Ключевые слова: Время, эталон времени, измерение, погрешность Измерения

TIME MEASUREMENT ERRORS, TIME MEASUREMENT STANDARDS

Lyudmila V. Polyakova, D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Associate Professor of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection. Address: 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047. Tel.+79651814143, e-mail:polyakova1803@mail.ru

Sofia S. Gladkova, D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Associate Professor of the Department of Innovative Materials and Corrosion Protection. Address: 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047, e-mail sofi2103@list.ru

It is known that at all times the problem of determining time was relevant. An important indicator of measurements is their accuracy, which is the degree of proximity of the measurement results to a certain actual value, which is used for qualitative comparison of measurement operations. As a rule, the measurement error is used as a quantitative assessment.

Keywords: Time, time standard, measurement, measurement Error

Что такое время? До сих пор понятие «время» является неразрешимой проблемой философии и естествознания. И во все времена на него отвечали по-разному. В самом общем виде можно сказать, что время – это форма существования материи, выражающая изменения объектов и явлений действительности. Проблема определения времени была актуальна и остаётся актуальной для человечества на протяжении существования бытия. В практике использования измерений очень важным показателем становится их точность, которая представляет собой ту степень близости итогов измерения к некоторому действительному значению, которая используется для качественного сравнения измерительных операций. А в качестве количественной оценки, как правило, используется погрешность измерений.

Погрешности связанные со временем всего две:

Статическая погрешность – это погрешность, которая возникает в процессе измерения постоянной (не изменяющейся во времени) величины.

Динамическая погрешность – это погрешность, численное значение которой вычисляется как разность между погрешностью, возникающей при

измерении непостоянной (переменной во времени) величины, и статической погрешностью (погрешностью значения измеряемой величины в определенный момент времени).

Гравитационное (или эфемеридное) время и атомное время.

Равномерное время называется ньютоновским или эфемеридным временем. Начиная с 1960 г., в астрономических ежегодниках эфемериды Солнца, Луны, планет и их спутников даются в системе эфемеридного времени. В связи с использованием системы эфемеридного времени в астрономии и физике введено новое определение производной единицы времени — секунды.

Использование атомной секунды в качестве эталонной единицы времени было принято 12-й Международной конференцией по мерам и весам в Париже в 1964. Она определяется на основе цезиевого эталона. С помощью электронных устройств осуществляется подсчет колебаний цезиевого генератора, и время, за которое

происходит 9 192 631 770 колебаний, принимается за эталон секунды.

Эфемеридное время устанавливается по данным астрономических наблюдений и подчиняется законам гравитационного взаимодействия небесных тел. Определение времени с помощью квантовых стандартов частоты основано на электрических и ядерных взаимодействиях внутри атома. Вполне возможно несоответствие масштабов атомного и гравитационного времени. В таком случае частота колебаний, генерируемых атомом цезия, будет изменяться по отношению к секунде эфемеридного времени в течение года, и это изменение нельзя отнести за счет ошибки наблюдения.

Самые точные наручные или настенные часы грешат против эталонного времени в миллиарды раз. Впрочем, в быту и не нужна точность до долей микросекунды. Но она совершенно необходима в исследовании космоса, для создания систем навигации, управления воздушным движением, повышения качества теле- и радиопередач и многих других целей.

Эталон времени — особенный. Все остальные эталоны вводятся в действие периодически, для сличения с ними вторичных и рабочих эталонов. Но эталон, хранящий шкалу времени, нельзя остановить, как нельзя остановить время. Он работает всегда. Есть такой афоризм: время — очень простое понятие, пока вы не пытаетесь объяснить его кому-нибудь. С полным основанием эти слова можно отнести и к

эталону времени. Меньше всего он напоминает часы, а оборудование и научные подразделения, которые обеспечивают эксплуатацию эталона, занимают большое здание. Находится оно во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) под Москвой.

Эталон времени — это сложный комплекс, в который входят цезиевые реперы (генераторы, дающие строго определенную частоту) и водородные хранители частоты, хранители шкал времени, приборы для измерения временных интервалов и другая аппаратура. Некоторые составляющие эталона уникальны, например, радиооптический частотный мост, который служит для измерения частот излучения лазеров. В мире кроме России такой мост есть только в Канаде, во Франции, в США и Великобритании. Российский государственный эталон времени входит в группу лучших мировых эталонов, его относительная погрешность не превышает $5 \cdot 10^{-14}$, то есть 0,00000000000005 секунды. За полмиллиона лет эталон даст погрешность в одну секунду.

Библиография

1. Полякова Л.В., Василенко О.А. Методы оценивания погрешностей измерений, методические указания/ -М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021 – 36 с.
2. <https://mydocx.ru/6-38900.html>

**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 XXXV

№ 5 (240)

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