

Скорость нуклеации может быть охарактеризована как
 число кристаллов, возникающих за единицу времени.
 В Термодинамическом равновесии уравнение
 Больцмана дает:

$$n^* = n_1 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (1)$$

где n^* - число зародившейся, n_1 - число атомов и
 ΔG^* - свободная энергия нуклеации.
 Скорость нуклеации I будет
 равна:

$$I = n_1 \omega^* \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (2)$$

где ω^* - число атомов, приоседающих к
 поверхности.

Периодом $Cu(II)$ добавился комплексированный
 $4O_2$ CuO_3 в $4M$ $CuSO_4$ (500мл) 30% H_2O_2 . Избыток H_2O_2
 и присутствия кристаллов разрушается при
 нагревании раствора H_2O_2 . После этого раствор
 разбавился водой до 1л и через некоторое
 время $Cu(SO_4)_3 \approx 0,4M$, $CuSO_4 \approx 0,8M$. Образуется
 кристаллы $[Cu(H_2O)_5-SO_4]$ оседает по стенкам
 в ультрафиолетовой области 200-400 нм
 (200-400) $\cdot 10^{-9}m$.



**II Международная конференция, памяти
 члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова**

**Фундаментальные и прикладные вопросы
 электрохимического и химико-каталитического
 осаждения и защиты металлов и сплавов**

Сборник тезисов

15-16 октября 2020 г.

Москва



Министерство образования и науки
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

**II Международная конференция
«Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического
и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов»,
памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова**

15-16 октября 2020 г., Москва

Тезисы докладов

УДК 544.6 + 621.357

ББК 24.57 + 34.66

T29

T29 Тезисы докладов II Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова. 15-16 октября 2020 г. – М.: ИФХЭ РАН, 2020. – 130 с.

ISBN 978-5-6040217-3-6

Круг вопросов, которые обсуждались на конференции, касается как общих фундаментальных проблем электрохимии и защиты металлов, так и прикладных вопросов электрохимических технологий и защиты от коррозии. В том числе, обсуждалось получение многокомпонентных структур и сплавов сложного состава, композиционных осадков, электрокаталитически активных покрытий, использование новых типов электролитов на основе ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей и т.д. Особое внимание было уделено новым методам защиты от коррозии металлов и сплавов, а также современным электрохимическим процессам и технологиям, которые тесно связаны с основной тематикой конференции: электрохимическим способам извлечения особо ценных компонентов и очистки сточных вод, электромембранным процессам, новым электрохимическим приборам и методам исследования.

УДК 544.6 + 621.357

ББК 24.57 + 34.66

ISBN 978-5-6040217-3-6

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Программный комитет

Сопредседатели: академик А.Ю. Цивадзе член-корреспондент А.К. Буряк	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Научный руководитель)</i> <i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Директор)</i>
Зам. председателя – проф., д.х.н. Ю.И.Кузнецов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Зам. председателя – к.х.н. Н.А. Поляков	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Ученый секретарь – Е.Б. Молодкина	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. Ю.Д. Гамбург	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. А.Д. Давыдов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. А.В. Руднев	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; Бернский университет, Швейцария</i>
Проф., д.х.н. В.А. Сафонов	<i>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
Проф., д.х.н. А.В. Введенский	<i>Воронежский государственный университет</i>
Проф., д.х.н. А.Г. Бережная	<i>Южный федеральный университет</i>
Проф., д.х.н. Л.Е. Цыганкова	<i>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина</i>
Проф., д.т.н. С.И. Лазарев	<i>Тамбовский государственный технический университет</i>
Проф., д.т.н. Т.А. Ваграмян	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.х.н. В.В. Кузнецов	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.т.н. В.А. Колесников	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.т.н. Ю.П. Перелыгин	<i>Пензенский государственный университет</i>
Проф., д.т.н. А.В. Балмасов	<i>Ивановский химико-технологический университет</i>
Проф., д.х.н. Ф.И. Данилов	<i>Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, Украина</i>

<i>Чл.-корр. АН Молдовы А.И. Дикусар</i>	<i>Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев</i>
<i>Н.Н. Богачев</i>	<i>Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева</i>

Организационный комитет

<i>Председатель – проф., д.х.н. Ю.И.Кузнецов</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>Зам. председателя – к.х.н. Н.А. Поляков</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>Ученый секретарь – к.х.н. М.Р. Эренбург</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>Проф., д.х.н. Ю.Д. Гамбург</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>Проф., д.х.н. А.Д. Давыдов</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>К.х.н. Г.В. Редькина</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>К.т.н. А.А. Абрашов</i>	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
<i>К.х.н. И.Г. Ботрякова</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<i>Т.А. Кулькова</i>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>

Сайт конференции: <http://polukarov.lsp.ru>

Место проведения: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
**15-16 октября 2020 г.: Москва, Ленинский проспект, д. 31 корп. 4
в формате видеоконференции**

Содержание

<u>Пленарная сессия</u>	13
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА И МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ В НИХ МЕТАЛЛОИДОВ В.А. Сафонов	14
АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ И БУДУЩЕЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ <u>Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов</u>	15
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ Т.А. Ваграмян	16
ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО В РОССИИ: ОЦЕНКА И ЗАДАЧИ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ Е.Г. Винокуров	18
<u>Секция 1 – Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов</u>	19
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО Ni-Zn ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ В РАСТВОРЕ ОСАЖДЕНИЯ <u>А.А. Бурмицкий, Ю.И. Марыгина, И.В. Протасова</u>	20
АДСОРБЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ЛАМБЕРТА: ПРОИЗВОЛЬНАЯ ТОПОЛОГИЯ И 2D-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДСОРБАТА <u>М.В. Вигдорович</u>	21
ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КЛАСТЕРОВ ПРИ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ <u>Ю.Д. Гамбург</u>	22
ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ПАЛЛАДИЕМ М.Ю. Бочарникова, О.А. Бакарёва, <u>С.Н. Грушевская</u> , А.В. Введенский	23
ФОТОТОК В ОКСИДАХ Ag(I), АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА СЕРЕБРЯНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВАХ И.А. Белянская, <u>С.Н. Грушевская</u> , О.А. Козадеров, А.В. Введенский	24
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЗАРЯДЫ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ СПЛАВОВ Ag-Pd В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ А.С. Богданова, Е.В. Мальцева, <u>С.Н. Грушевская</u> , А.В. Введенский	25
ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ. ПРИРОДА “АНОМАЛИЙ” СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ <u>А.И. Дикусар</u>	26
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Re-Ni И Ni-Re-P <u>В.В. Жуликов</u> , В.М. Крутских, К.М. Хмелева	27
ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl <u>Л.Е. Калугин</u> , А.Ф. Дресвянников	28

ОСОБЕННОСТИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИСПЕРСНОГО ТИТАНА С МЕТАЛЛАМИ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА <u>Л.Е.Калугин, А.Ф.Дресвянников</u>	29
ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Re-P И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА <u>В.М. Крутских, В.В. Жуликов, К.М. Хмелева, А.Д. Алиев</u>	30
НАВОДОРОЖИВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО Ni-Zn ПОКРЫТИЯ НА НИКЕЛЕ <u>Ю.И. Марыгина, И.Г. Кузнецова, И.В. Протасова, С.А. Калужина</u>	31
ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА И А-АЛАНИНА В НЕЙТРАЛЬНЫХ И СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ <u>Т.А. Минакова, С.А. Калужина</u>	32
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ СИСТЕМ <u>Е.Б. Молодкина, М.Р. Эренбург, А.В. Руднев</u>	33
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ <u>Л.Е. Сидякина, А.И. Федосеева, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский</u>	34
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO ₂ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ <u>А.В. Руднев, П. Брёкманн</u>	35
КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИРНЕССИТА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ И ПОТЕНЦИАЛА НА ВЫХОД ПО ТОКУ <u>Л.В. Пуголовкин, Э.Е. Левин, Г.А. Цирлина</u>	36
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ <u>М.Р. Эренбург, Е.Б. Молодкина, А.В. Руднев</u>	37
<u>Секция 2 – Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов</u>	39
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА <u>И.А. Адудин, К.А. Орлова, М.А. Шелухин, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</u>	40
ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ <u>И.С. Аршинова, А.С. Новотчинова, Е.А. Щербина, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян</u>	41
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ <u>В.С. Белова, А.В. Балмасов</u>	42
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ <u>И.Г. Ботрякова, Г.В. Редькина, В.Г. Глухов, Н.А.Поляков</u>	43
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ АММИАКАТНО- ГЛИЦИНАТНЫХ РАСТВОРОВ: РОЛЬ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА <u>Д.В. Бурляев, О.А. Козадеров, А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева</u>	44
КАТАФОРЕЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА <u>Н.А. Гладких, В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.В. Шапагин, Ю.Б. Макарычев, А.И. Маршаков</u>	45

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ <u>В.Г. Глухов</u> , А.М. Семилетов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков	46
ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ НАНОЭЛЕКТРОДОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕМПЛАТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ <u>Е.О. Гордеева</u> , А.П. Леонтьев, И.В. Росляков, К.С. Напольский	47
ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ А.А. Китык, В.С. Проценко, <u>Ф.И. Данилов</u>	48
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ <u>Л.А. Дегтярь</u> , А.А. Куц, И.Ю. Жукова	49
СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P И Ni-W-P <u>А.Б. Дровосеков</u>	50
СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНЫХ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЯХ Ni-W-P/W-C, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ <u>В.В. Душик</u> , А.А. Шапоренков, А.Б. Дровосеков	51
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА СПЛАВОМ Ni-W <u>А.К. Евсеев</u> , Н.А. Поляков, И.Н. Мягкова, А.А. Саприн, А.Б. Дровосеков, И.В. Горончаровская, А.К. Шабанов, С.С. Петриков	52
БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ <u>Р.А. Зорин</u> , В.Х. Алешина, Н.С. Григорян	53
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВО-КОБАЛЬТ И ОЛОВО-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <u>К.А. Камышева</u> , Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин	54
ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ В РАЗВИТИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ <u>В.В. Ковалев</u> , О.В. Ковалева	55
ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ НА СОСТАВ ПОКРЫТИЙ Ni-P, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ НИКЕЛИРОВАНИЕМ <u>Г.М. Мухаметова</u> , Е.Г. Винокуров, В.Д. Скопинцев	56
ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И МОРФОЛОГИЮ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА <u>Е.Н. Наркевич</u> , Н.А. Поляков	57
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ И МИКРОВОРАВНИВАНИЕ ПРОФИЛЯ ОСАДКА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ СО-W А.И. Дикусар, Ж.И. Бобанова, <u>В.И. Петренко</u>	58
СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ВОЛЬФРАМОМ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГЛЮКОНАТНОГО РАСТВОРА Ж.И. Бобанова, <u>В.И. Петренко</u> , Д.М. Кройтору	59

БЕСЦИАНИДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ СТАЛИ, ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ <u>О.И. Бардина</u> , Н.С. Григорян, А.Н. Серов, <u>А.С. Писарев</u> , Т.А. Ваграмян, А.А. Абрашов	60
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) <u>Н.А. Поляков</u> , И.Г. Ботрякова, В.Г. Глухов, И.В. Малий, А.В. Афанасьева, В.С. Майорова	61
ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ НОВОГО ТИПА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ <u>К.Р. Таранцева</u> , М.И. Яхкин, А.К. Мишра	62
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ <u>Г.К. Татосян</u> , А.Р. Сагадиева, Ю.В. Коршак	63
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ <u>А.В. Фролов</u> , А.З. Янгуразова, С.Ю. Киреев	64
МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ <u>Н.А. Хазанов</u> , М.Д. Солонин, Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян	65
ИНГИБИРУЮЩИЕ И ВЫРАВНИВАЮЩИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ <u>А.А. Хисамутдинова</u> , В.Х. Алешина, Н.С. Григорян	66
ОСАЖДЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА <u>А.В. Храменкова</u> , Д.Н. Арискина, А.И. Изварин, О.А. Финаева, В.В. Демьян	67
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПУЛЬВЕРИЗАЦИЯ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ПОРОШКОВ Ta В РАСПЛАВАХ KBr-NaBr и KI-NaI <u>А.А. Чернышев</u> , А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков	68
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ КАТОДЕ <u>А.А. Чернышев</u> , И.А. Панащенко, Т.Н. Останина, А.Б. Даринцева, А.А. Орлова	69
<u>Секция 3 – Защита металлов и обработка поверхности</u>	71
ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ <u>Т.В. Коняева</u> , <u>А.А. Абрашов</u> , Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян	72
ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III) <u>Я.Г. Авдеев</u> , Т.Э. Андреева, А.В. Панова, Ю.И. Кузнецов	73
АДСОРБЦИЯ КИСЛОГО ФУКСИНА НА МЕДИ И СПЛАВЕ МНЖ 5-1 В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ <u>М.О. Агафонкина</u> , Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева	74
РОСТ АНОДНЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ И АДСОРБЦИЯ НА НИХ МАЛОНАТА НАТРИЯ <u>Н.П. Андреева</u> , М.О. Агафонкина, И.А. Кузнецов, Ю.И. Кузнецов	75

НОВЫЕ МЕТОДИКИ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ <u>Н.Г. Ануфриев</u> , С.В. Олейник, Ю.А. Кузенков	76
ПРОИЗВОДНЫЕ БЕРБЕРИНА КАК ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ <u>А.Г. Бережная</u> , Г.А. Шайеа, О.Н. Буров	77
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ И ПОДБОРА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ ГАЗА <u>Р.К. Вагапов</u> , Д.Н. Запевалов	78
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ <u>Д.Б. Вершок</u> , Ю.И. Кузнецов	79
ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ ПАРОФАЗНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ <u>О.А. Гончарова</u>	80
САМОПАССИВАЦИЯ КОБАЛЬТ-ХРОМОВОГО СПЛАВА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ Л.А. Бекетаева, К.В. Рыбалка, <u>А.Д. Давыдов</u>	81
САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ <u>П.Н. Деревянных</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Е.А. Желудкова, Т.А. Кабанова	82
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАЩИТЫ МЕДИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЛЕТУЧИМ ИНГИБИТОРОМ <u>А.В. Дорохов</u> , <u>В.И. Вигдорович</u> , А.Н. Дорохова, Л.Г. Князева	83
РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ <u>А.В.Касаткин</u>	84
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ПОМЕЩЕНИЙ <u>Л.Г. Князева</u> , <u>В.И. Вигдорович</u> , А.А. Урядников, Н.В. Шель	85
ЗАЩИТНЫЕ ТИТАН-, ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6 <u>А.А. Колесникова</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян	86
КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ <u>Н.Д. Кондратьева</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян	87
РАСЧЕТ ПРОТЕКТОРНОЙ ЗАЩИТЫ УСТАНОВОК ЭЛЕКТРОПРИВОДНЫХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ (УЭЦН) <u>Д.В. Краснов</u> , С.С. Виноградова, Р.Ф. Тазеева	88
НАТУРНЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ <u>Ю. А. Кузенков</u> , С. В. Олейник	89
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1105 <u>Ю. А. Кузенков</u> , С. В. Олейник	90

КАМЕРНАЯ ЗАЩИТА ЛАТУНИ СМЕСЬЮ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И БЕНЗОТРИАЗОЛА <u>Д.С. Кузнецов</u> , О.А. Гончарова, Н.П. Андреева, Н.Н. Андреев	91
АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МЕДИ И СПЛАВЕ МНЖ 5-1 В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ <u>И. А. Кузнецов</u> , М. О. Агафонкина, Н. П. Андреева, Ю. И. Кузнецов	92
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ОКСИДНЫХ И ИНГИБИТОРНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ КАМЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕДИ М1 В ПАРАХ 5-ХЛОР-1,2,3-1Н-БЕНЗОТРИАЗОЛА, И ИХ ВКЛАД В КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛА <u>А.Ю. Лучкин</u> , О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев, И.В. Цветкова, О.С. Бывших	93
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАССИВИРУЮЩИХ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕХНИЧЕСКОМ МАГНИИ <u>В.А. Лучкина</u> , Д.Б. Вершок, Ю.И. Кузнецов	94
ФОСФАТИРОВАНИЕ СТАЛИ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСТВОРА Г.В. Студеникин, <u>Д.В. Мазурова</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян	95
МОДЕЛЬ ПРЕДСКАЗАНИЯ СКОРОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА СЛУЧАЙНОГО ЛЕСА <u>М.А. Малеева</u> , А.И. Маршаков, Ю.М. Панченко	96
АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ И БЕНЗОТРИАЗОЛА <u>Н.Г. Нафикова</u> , М.Ю. Санина, С.А. Калужина\	97
ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ Fe(III) НА ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ <u>А.В. Панова</u> , Т.Э. Андреева, Я.Г. Авдеев	98
МНОГОСЛОЙНЫЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЙ МАТЕРИАЛ С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ В.А. Грачев, А.Е. Розен, <u>Ю.П. Перелыгин</u> , И.С. Лось, С.Ю. Киреев, В.А. Хорин	99
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ 12Х18Н10Т <u>Ш. Ражабов</u> , С.С. Виноградова, А.Ю. Любишева	100
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ EIS <u>Ш. Ражабов</u> , С.С. Виноградова, А.Н. Ахметова	101
АДСОРБЦИЯ АЛКИЛФОСФОНАТОВ НА ЦИНКЕ И ИХ ПАССИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ <u>Г.В. Редькина</u> , Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, <u>Л.П. Казанский</u>	102
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД31 НА ЕГО СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИЮ И ЗАЩИТУ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <u>А.М. Семилетов</u> , А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов	103
ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПЛЁНОК НА ЦИНКЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДОДЕЦИЛФОСФОНАТА НАТРИЯ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И ИХ ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ <u>А.С. Сергиенко</u> , Г.В. Редькина	104
БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1 <u>М.А. Симонова</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян	105

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ <u>М.С. Солопчук, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</u>	106
ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ <u>Я.В. Толмачев, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, А.А. Папаева</u>	107
ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЯДА КОНТАКТНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР В АТМОСФЕРЕ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ПОМЕЩЕНИЙ <u>А.А. Урядников, В.И. Вигдорович, А.В. Дорохов, Н.А. Курьято</u>	108
ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ <u>Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, М.Н. Урядникова</u>	109
ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ <u>В.В. Чернявина, А.Г. Бережная, Л.М. Астахова, М.Н. Мицкая</u>	110
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ФОСФОНАТАМИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЕ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ КАРБОКСИЛАТОВ <u>А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов, Ю.И. Кузнецов</u>	111
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИГАНДА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ <u>М.А. Шелухин, И.А. Адудин, К.А. Орлова, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</u>	112
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК <u>С.П. Шпанько, Е.Н. Сидоренко, К.Г. Абдулвахидов</u>	113
<u>Секция 4 – Современные электрохимические процессы и технологии</u>	115
ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-Mo-P <u>С.С. Адилова, Т.Е. Цупак, А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев</u>	116
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ЭЛЕКТРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ВОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ – ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ <u>Д.Д. Вахнин, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов</u>	117
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФЕРРИТОВ <u>А.Д. Калистратова, Д.М. Геймадинова, И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников</u>	118
ДИАГНОСТИКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМА <u>А.Л. Клюев, А.Д. Волкова, А.Д. Давыдов</u>	119
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО АППАРАТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ <u>С.И. Лазарев, Д.Н. Коновалов, С.В. Ковалев, П. Луа, А.А. Левин</u>	120
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРА <u>А.А. Левин, С.И. Лазарев, О.А. Абоносимов</u>	121

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТА <u>А.Д. Напреева</u> , А.С. Ненашева, А.М. Гайдукова	122
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЛИТИЯ <u>Д.С. Нугайбекова</u> , М.Н. Бигимова И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников	123
НОВЫЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ <u>Е.Ю. Писаревская</u> , А.Л. Ключев, И.И. Колесниченко, А.А. Аверин, А.М. Горбунов, О.Н. Ефимов, В.Н. Андреев	124
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ <u>И.В. Хорохорина</u> , С.И. Лазарев, А.А. Левин	125
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МЕДИ <u>П.А. Хохлов</u> , К.В. Шестаков, С.И. Лазарев, К.А. Погонина	126
СПОСОБ ЧЕРНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТИТАНА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОМ РАСТВОРЕ <u>В.С. Шендюков</u> , С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская	127
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА, МАГНИЯ И МАРГАНЦА А.А. Левин, <u>К.В. Шестаков</u> , С.И. Лазарев, К.А. Погонина	128
Информационные спонсоры	129

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА И МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ В НИХ МЕТАЛЛОИДОВ

В.А. Сафонов

*Химический факультет Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

e-mail: safon@elch.chem.msu.ru

Тонкие металлические покрытия (от 0.1 до 30 мкм) используются для защиты изделий из металлов от коррозии, для повышения их износостойкости, формирования у них особых электрических, магнитных, оптических, декоративных и т.д. свойств. Среди этих покрытий важное место занимают аморфные покрытия из хрома и металлов группы железа, получаемые электроосаждением. Они близки по своим свойствам к аморфным сплавам, получаемым быстрым охлаждением ($\sim 10^3$ – 10^4 град/с) расплава, которое препятствует формированию равновесной кристаллической структуры сплава.

Одним из принципиальных вопросов, связанных с выяснением роли отдельных компонентов в составе покрытий при формировании аморфного состояния, является вопрос о химическом состоянии в них металлоидов (В, Р, С, Si и др.). Как показывает практика, металлоиды, по-видимому, необходимы для формирования аморфного состояния и обычно входят в состав таких покрытий. С точки зрения фундаментальной науки большой интерес представляет также вопрос о возможной трансформации химического состояния металлоидов в подобных покрытиях после отжига образцов (перехода сплавов из аморфного в равновесное кристаллическое состояние).

Судя по данным, представленным в значительном числе публикаций, многие специалисты считали, что металлоиды (С и Р) в аморфных хромовых покрытиях или Р, В и др. в покрытиях из металлов группы железа, получаемых из соответствующих растворов с добавками металлоид-содержащих соединений, находятся в элементном состоянии. Такой вывод базировался на сопоставлении рентгенограмм исходных образцов и тех же образцов после отжига. Предполагалось, что наблюдаемые «галы» на рентгенограммах исходных покрытий свидетельствовали в пользу присутствия в этих покрытиях элементного металлоида, а соответствующие фосфиды, карбиды или бориды металлов формировались в результате кристаллизационного отжига образцов (о чем свидетельствовало появление резких пиков на рентгенограммах). На наш взгляд, эти предположения не являются достаточно обоснованными.

В докладе, наряду с данными о составе, структуре и кинетике электроосаждения аморфных покрытий, обсуждаются результаты изучения химического состояния металлоидов в указанных покрытиях с помощью нового и перспективного варианта метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии: valence-to-core XES. Метод позволяет количественно оценивать содержание в покрытиях атомов металла, свободных и химически связанных с атомами металлоидов. С его помощью установлено, что при получении хромовых покрытий, а также покрытий на основе металлов и сплавов группы железа из растворов с добавками металлоид-содержащих соединений, на подложках формируются аморфные осадки, содержащие металлы, их соответствующие карбиды, фосфиды или бориды и не содержащие металлоидов в элементном состоянии. Этот вывод следует из того факта, что отжиг не приводит (по данным метода valence-to-core XES) к увеличению содержания карбидов, фосфидов или боридов в осадках.

АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ И БУДУЩЕЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: yukuzn@gmail.com

Среди задач, стоящих перед современной физико-химической наукой видное место занимает разработка эффективных способов и средств защиты конструкционных материалов от коррозии. Исследования последних десятилетий позволили не только их усовершенствовать и привести в соответствие с современными экологическими, пожаробезопасными и экономическими требованиями, но и открыть принципиально новые возможности противокоррозионной защиты. В докладе будут рассмотрены лишь те из них, которые связаны с использованием ингибиторов коррозии металлов (ИК).

Большое внимание уделено защите металлов от атмосферной коррозии летучими ингибиторами (ЛИК); тонкими пассивирующими пленками, сформированными в растворах ИК и самозалечивающимися покрытиями, содержащими нетоксичные ИК. Относительно новыми научными направлениями являются разработка средств и методов, обеспечивающих устойчивую супергидрофобизацию защищаемой поверхности, камерную обработку изделий из металлов (сплавов) и эффективных инкапсулированных ИК для «умных» покрытий. Особенно важным является разработка в будущем более эффективных ИК и способов их применения для легких металлов и сплавов (Al, Mg).

Другой задачей, важность решения которой ещё мало осознана, является повышение с помощью ИК коррозионной стойкости стальных изделий напряженных конструкций. Защита от коррозионного растрескивания ингибиторами еще не реализована на практике для предотвращения аварийной ситуации на газопроводах высокого давления, хотя лабораторные исследования позволяют надеяться, что это произойдет в недалеком будущем. Успешней развивается защита стальной арматуры в железобетоне *мигрирующими* ИК, которые используются при ремонтных работах благодаря их способности самопроизвольно проникать к поверхности арматуры, адсорбироваться на ней, предотвращая развитие коррозии в труднодоступных местах.

Ингибирование кислотной коррозии является одним из старейших методов защиты металлов, оно применяется в металлургии, нефтедобыче, энергетике и коммунальном хозяйстве. Сложной задачей являлось создание высокотемпературных ИК, повышающих нефтедобычу при $t = 80-200^{\circ}\text{C}$. При кислотной отмывке оборудования и травлении сталей в растворах накапливаются соли Fe(III), как правило, подавляющие действие ИК. В нашей лаборатории впервые разработаны ИК, которые решают обе задачи. Задачей будущих исследований является создание кислотных ИК, обладающих защитным последствием в атмосферных условиях. Разработка таких ИК существенно облегчит травление проката и изделий из стали, удешевит процедуру их консервации.

В докладе приводятся примеры высокотемпературных ИК, защитное действие которых остается устойчивым и в присутствии солей Fe(III). Их способность к хемосорбции и формированию полимолекулярных слоёв ИК, сильное последствие в кислотных растворах позволяет надеяться на возможность создания ИК, сохраняющих свое последствие и во влажной атмосфере.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Т.А. Ваграмян

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

e-mail: vagramyan@muctr.ru

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

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

Доля металлических защитных покрытий в структуре затрат на защиту от коррозии составляет по странам примерно: РФ ~15, Индия ~53, Китай ~13, США ~15, Япония ~11, Австралия ~28%. В РФ в качестве защитных противокоррозионных металлических покрытий применяются главным образом цинковые (~90% от всех защитных покрытий) и кадмиевые (~10%) покрытия. Как видно, доля кадмиевых покрытий уже невысока, но, несмотря на запреты, связанные с токсичностью самого кадмия и его солей, они все еще используются в таких отраслях промышленности, как судостроение, авиация, машиностроение и др.

На кафедре Технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева совместно с фирмой «Научно-производственное предприятие «СЭМ.М» разработана универсальная композиция добавок для наиболее применяемых (и рекомендуемых отраслевым стандартом ВИАМ) сульфатно-аммонийного, хлоридно-аммонийного и сульфатного электролитов кадмирования. Применение этих добавок позволяет увеличить срок службы аммонийно-хлоридного электролита, исключить применение биологически жестких компонентов (ОП-7, ОП-10, ОС-20 и пр.) существенно улучшить РСм и КС электролитов и расширить рабочий диапазон катодных плотностей тока. Было установлено, что, вопреки устоявшемуся мнению, минимальной наводороживающей способностью характеризуется не хлоридно-аммонийный, а сульфатно-аммонийный электролит, в котором наводороживание практически отсутствует. Это позволяет исключить энергоемкую операцию обезводороживающей термообработки после кадмирования в этом электролите. Кроме того, впервые было показано, что обезводороживающая термообработка образцов, кадмированных в сульфатно-аммонийном электролите, не только не улучшает, но и ухудшает прочностные характеристики высокопрочной рессорно-пружинной стали (60С2А).

Современными трендами развития технологий нанесения защитных металлических покрытий являются т.н. зеленые технологии и дигитализация

технологий осаждения, т.е. переход на цифровой способ связи, контроля и передачи данных с помощью цифровых устройств.

Известной заменой экологически опасным процессам кадмирования является процесс электроосаждения сплава цинк-никель, промышленному внедрению которого в РФ препятствует отсутствие конкурентоспособной по стоимости и технологическим характеристикам отечественной технологии.

Нами разработан электролит для электроосаждения процесса осаждения цинк-никелевого покрытия, содержащего 12-14% никеля из щелочного электролита, в котором используется аминсодержащий органический лиганд, а также разработан способ очистки сточных вод этого процесса от ионов металлов до значений ПДК.

С целью замены широко применяемых в настоящее время токсичных процессов пассивации цинковых и кадмиевых покрытий в растворах на основе шестивалентного хрома в настоящее время в мировой практике предлагаются альтернативные процессы бесхроматной пассивации в растворах на основе соединений редкоземельных металлов. На кафедре ИМиЗК разработан ряд процессов пассивации цинковых покрытий в растворах, не содержащих ионов хрома CrVI, таких, как процессы осаждения Ce, Si, Mo, Ti, Zr или La содержащих покрытий. Следует отметить, что новые покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными. Церий- и титансодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию, но, в отличие от них, выдерживают термошок без ухудшения характеристик. Разработанные покрытия могут применяться как в качестве финишных, так и в качестве адгезионных слоёв под окрашивание.

К современным трендам следует отнести также увеличение масштабов применения цинк-ламельных покрытий (которые, строго говоря, не относятся к гальваническим). Цинк-ламельное покрытие представляет собой слой, состоящий из химически активного органического связующего (~10%) с высоким содержанием ламелей - чешуек металлического цинка (90%) или цинка (~ 80-95%) с добавлением алюминия (~5-20%). Толщина покрытия составляет ~ 10-15 мкм. Ламели цинка и алюминия укладываются многослойными стопками внахлест во всех направлениях по горизонтали. Укладка ламелей внахлест и их склейка связующим полимером обеспечивает плотный непроницаемый для воздуха и влаги электропроводный слой. Такие состав и структура цинк-ламельного покрытия обуславливают их высокую барьерную и электрохимическую (катодную) защитную способность (240-1500 ч в камере соляного тумана). В числе преимуществ ламельного цинкования, отсутствие риска водородного охрупчивания, исключение сточных вод, исключение необходимости последующей пассивации покрытий.

Однако широкому распространению ламельных технологий препятствуют такие недостатки, как слипание мелких деталей во время обработки вследствие высокой вязкости композиции; - трудности нанесения Пк на детали с мелкой резьбой – композиция практически полностью заполняет углубление резьбы, нарушая ее профиль; истирание покрытий во время транспортировки, что негативно отражается на свойствах покрытия.

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО В РОССИИ: ОЦЕНКА И ЗАДАЧИ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ

Е.Г. Винокуров

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9.*

e-mail: vin-62@mail.ru

Технологическо-экономический и статистический анализ современного состояния в области нанесения защитно-функциональных покрытий показал, что:

1) обобщенный рейтинг по уменьшению частоты нанесения покрытий может представлен рядом Cr > Ni > Zn > Cu > Оксиды > Au > Ag > Фосфаты > Ni (хим.) > Cd > Pt и др.;

2) ежегодно в Российской Федерации электрохимическим методом обрабатывается 200-370 млн. м² поверхности, что не сопоставимо больше по сравнению с альтернативными способами нанесения покрытий;

3) масса наносимых металлов в России сравнима с мировым производством серебра и составляет около 25 – 44 тыс. тонн/год, а во всем мире эта отрасль производит миллионы тонн (740 – 1700 тыс. т/год) металлических покрытий, приближаясь по объему к мировому производству металлического никеля;

4) оценки ресурсоемкости гальванического производства разнообразны, но в целом они свидетельствуют о нерациональном использовании материалов (в технологических растворах находятся десятки миллионов тонн цветных металлов; непосредственно на покрытия расходуется десятки тысяч тонн, а в сточные воды уносятся единицы тысяч тонн).

5) энергоэффективность процессов гальванического нанесения покрытий существенно ниже даже в сравнении с энергоемкими производствами цемента и аммиака.

Эти данные свидетельствуют о том, что высокая экологическая эффективность не может быть достигнута только за счет мероприятий «на конце трубы». Необходимо **ТРАНСФОРМИРОВАТЬ ТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.**

Эта концепция базируется на необходимости 1) разработки и внедрения в производство энергоресурсосберегающих технологий и 2) увеличения срока службы покрытий за счет повышения их защитно-функциональных характеристик.

Предложена методика оценки ресурсоемкости и классификации растворов для электрохимического нанесения покрытий [1, 2]. Эта методика направлена на обеспечение экологической результативности технологии (в части достигнутого уровня концентраций химических соединений в технологических растворах), соответствующей технологическим показателям наилучших доступных технологий, а также может быть использована в научно-исследовательской деятельности, например, при разработке новых составов электролитов для электроосаждения металлов и сплавов.

Литература

1. Фаина С.В., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А. // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47, № 5. С. 573.
2. Фаина С.В., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А. // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48, № 6. С. 695.

СЕКЦИЯ 1

**Фундаментальные вопросы электрохимического
и химико-каталитического осаждения металлов
и сплавов**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО Ni-Zn ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ В РАСТВОРЕ ОСАЖДЕНИЯ

А.А. Бурмицкий, Ю.И. Марыгина, И.В. Протасова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: burmickiy.al95@gmail.com

Электролитическое никель-цинковое покрытие часто используется как противокоррозионное для стальных конструкций. В процессе формирования покрытия металлы Ni и Zn образуют интерметаллидные соединения [1]. Механизм защиты стали Ni-Zn покрытием объясняется влиянием совокупности факторов, из которых сложно вычленить один определяющий [2]. Во многом, электрохимические свойства покрытия зависят от условий его получения.

Целью данной работы было исследование влияния условий поляризации стального электрода на фазовый состав и электрохимические свойства электролитического Ni-Zn покрытия.

Исследования проводились на плоском вертикально ориентированном электроде (2 см^2) из стали (Ст3) в растворе осаждения состава $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 57,6$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} - 56,2$; $\text{NH}_3 - 100$ мл; $\text{NH}_4\text{Cl} - 27$ [3].

Вольтамперометрическим методом было исследовано влияние потенциала осаждения на состав получаемого покрытия на стальную основу. Циклические вольтамперограммы снимались со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с , в режиме поляризации от стационарного потенциала в катодную область потенциалов до потенциала смены направления поляризации, находящегося в диапазоне $-200 \div -1200 \text{ мВ}$. Потенциал смены направления поляризации изменялся с шагом 10 мВ . Перед каждым циклом поляризации электрод зачищался на наждачной бумаге и обезжиривался изопропиловым спиртом. На анодных участках циклических вольтамперограмм регистрировались максимумы анодного тока, отвечающие растворению фаз чистого Zn и Ni, а также интерметаллидной фазы $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (рис.1). Установлена связь между потенциалом смены направления поляризации и составом и количеством осаждающихся фаз. Отмечено, что при увеличении катодной поляризации в продуктах осаждения увеличивается содержание цинка и обогащенной цинком интерметаллидной фазы $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Наличие в покрытии интерметаллидных фаз NiZn и $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ было подтверждено методом рентгенофазового анализа покрытия, полученного в гальваностатических условиях при поляризации током -9 мА/см^2 в течение 1100 с .

Следует ожидать, что полученные результаты позволят контролировать состав никель-цинкового покрытия при его получении и прогнозировать его электрохимические свойства в растворах электролитов.

1. Штин С.В., Габидулин В.В., Юсупова Л.И. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». -2016. - Т. 16, № 4. - С. 147–153

2. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Пуровская О.Г. // Вестник БГУ. – 2008. - Сер.2, № . - С. 13 -18

3. Bajat J. B., Masicimovic M. D., Miskovic-Stankovic V. B. // Journal of Applied Electrochemistry.- 2001.- N31. – P. 355-361

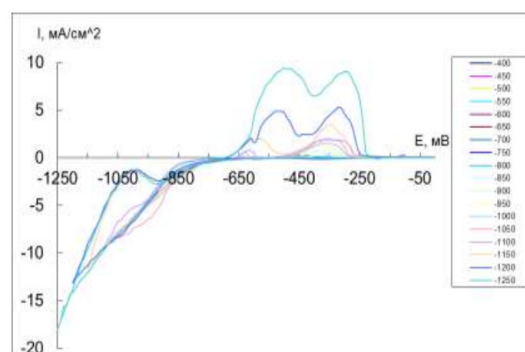


Рис 1. Циклические вольтамперограммы на стальном электроде марки Ст3 в аммиачном растворе

АДСОРБЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ЛАМБЕРТА: ПРОИЗВОЛЬНАЯ ТОПОЛОГИЯ И 2D-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДСОРБАТА

М.В. Вигдорович

Angara GmbH, Дюссельдорф, Германия

e-mail: mv016@yahoo.com

Учёт латерального взаимодействия частиц адсорбата при переходе от локальной адсорбционной функции (АФ) к общей в аналитических решениях наиболее успешно реализован [1] при случайном распределении адсорбционных центров (АЦ) в силу математических особенностей уравнения

$$\Theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(\varepsilon, p) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

где $\theta(\varepsilon, p)$ и $\Theta(p)$ – локальная и общая изотермы адсорбции соответственно, $g(\varepsilon)$ – функция распределения АЦ по теплоте адсорбции ε , p – давление. При произвольном же распределении АЦ даже наиболее простая локальная изотерма Фаулера-Гуттенгейма

$$p = \frac{1}{a(\varepsilon)} \cdot \frac{\theta(\varepsilon, p)}{1 - \theta(\varepsilon, p)} \exp[-\alpha \cdot \theta(\varepsilon, p)] \quad (2)$$

суть неявная функция давления. Для локальной изотермы Хилла-де Бура указывалась расходимость разложений по θ с общим выводом, что задача (1) в целом аналитически нерешаема [2]. Известные приближённые решения были получены в condensation approximation (СА, АСА) [1, 3].

Построены разложения уравнения (2), приводящие в явном виде к последовательностям $\{\theta_L^{(n)}\}$ и $\{\theta_H^{(n)}\}$, сходящимся к θ снизу и сверху соответственно. Получена локальная АФ ($x = a(\varepsilon)p$ – безразмерное давление, μ – параметр аппроксимации):

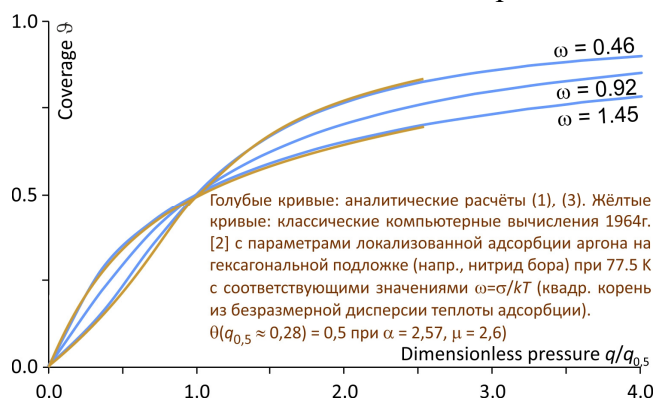
$$\theta(x) = \begin{cases} x - \left[(\mu + 2)e^{1/2\alpha} - \frac{3}{2}e^\alpha \right] x^2 + \left[(\mu + 1)e^\alpha - e^{3/2\alpha} \right] x^3, & x < e^{-1/2\alpha} \\ 1 - \frac{e^{-\alpha}}{x} + \left[(\mu + 2)e^{1/2\alpha} - \frac{3}{2}e^\alpha \right] \frac{e^{-2\alpha}}{x^2} - \left[(\mu + 1)e^\alpha - e^{3/2\alpha} \right] \frac{e^{-3\alpha}}{x^3}, & x > e^{-1/2\alpha} \end{cases} \quad (3)$$

Она превосходит по точности АСА, т.к. является асимптотически точной при малых и больших p и имеет промежуточную реперную точку, и допускает интегрирование в (1) с любой функцией распределения АЦ.

Имя Ламберта связано с представлением уравнения (2) через W-функцию Ламберта [4] как

$$\theta = -\frac{1}{\alpha} W[\alpha(\theta - 1) \cdot ap] \quad (3)$$

Уравнение (3) явно воспроизводит фазовые переходы в зависимости от α , т.к. $W(x)$ вещественна при $x < 0$ только в диапазоне $-1/e < x < 0$ и при этом двузначна.



Литература

1. М. Jaroniec, R. Madey. Physical adsorption on heterogeneous solids, Elsevier. Amsterdam, 1988.
2. S. Ross, J.P. Olivier, On physical adsorption, Interscience Publishers, New York, 1964.
3. М. Jaroniec, S. Sokolowski, G.F. Cerofolini. // Thin Solid Films. – 1976. V. 31. No. 3. – P. 321.
4. R.M. Corless et al. // Advances in Computational Mathematics. – 1996. V. 5. No. 1. – P. 329

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КЛАСТЕРОВ ПРИ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ

Ю.Д. Гамбург

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: gamb@list.ru

На начальной стадии нуклеации и роста зародышей при электрохимической кристаллизации наблюдается максимум тока в некоторый момент времени, после чего происходит его спад приблизительно по коттрелловскому закону обратного квадратного корня. Координаты указанного максимума I_{\max} и t_{\max} служат критерием, по которому удастся определить коэффициент диффузии в растворе, скорость нуклеации и количество одновременно растущих закритических кластеров N . Однако сравнение вычисленной величины N с непосредственно регистрируемой электронно-микроскопическими методами обычно дает расхождение на 2 – 3 порядка.

В данной работе показано, что обычно принимаемое предположение о чисто диффузионном контроле процесса является неверным. Необходимо рассматривать смешанный контроль процесса. При смешанной кинетике имеет место практически линейная зависимость тока роста N кластеров от времени:

$$I_1(t) = 4i_{\text{kin}}DNCV_{\text{at}}t. \quad (1)$$

Данное уравнение содержит как диффузионные, так и кинетические параметры. Если одновременно с разрастанием N кластеров в соответствии с уравнением (1) начинается перекрытие диффузионных зон и образование плоского диффузионного фронта, то процесс в целом следует рассматривать как состоящий из двух последовательных стадий, причем

$$1/I = 1/I_1 + 1/I_2, \quad (2)$$

где I – фактическая величина тока, I_1 определяется уравнением (1), а I_2 уравнением Коттрелла для плоской диффузии

$$I_2(t) = nFC(D/\pi t)^{1/2}. \quad (3)$$

Экстремум функции I соответствует времени t_{\max}

$$t_{\max} \approx 0.430(nF/i_{\text{kin}}NV_{\text{at}})^{2/3}D^{-1/3},$$

максимальный ток равен

$$I_{\max} \approx 0.573 C(nFD)^{2/3}(i_{\text{kin}}NV_{\text{at}})^{1/3},$$

а количество растущих кластеров N

$$N \approx 0.282nF/[i_{\text{kin}}V_{\text{at}}t_{\max})(Dt_{\max})^{1/2}].$$

Принципиальное отличие этой формулы от ранее известных заключается в том, что она, наряду с коэффициентом диффузии, содержит также величину плотности тока, соответствующую выделению компактного металла при том же потенциале, а именно i_{kin} . Результат расчета N по этой формуле близко соответствует экспериментальным данным. Это позволяет резко упростить также анализ суммарной зависимости тока от времени при потенциостатической нуклеации. Формулу (2) можно представить как $1/I = k_1/t + k_2t^{1/2}$, где константы соответствуют уравнениям (1) и (3). Если представить зависимость наблюдаемого тока от времени в координатах $t/I - t^{3/2}$, то она принимает вид линейной функции, из которой по начальной ординате и угловому коэффициенту можно определить все необходимые параметры, как диффузионные, так и электрохимические.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ПАЛЛАДИЕМ

М.Ю. Бочарникова, О.А. Бакарёва, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

e-mail: sg@chem.vsu.ru

Образование оксида на поверхности металла или сплава в ходе его анодного растворения или коррозии способно приводить к радикальным изменениям в кинетике этих процессов, а также к потере эксплуатационных характеристик материала. Зачастую сами оксиды также представляют практический интерес, а потому установление закономерностей их формирования является актуальной задачей.

В данной работе проведен термодинамический и кинетический анализ анодного образования оксида Ag(I) на гомогенных бинарных сплавах системы Ag-Pd с концентрацией палладия от 5 до 30 ат.% в деаэрированном водном растворе 0,1 М КОН. Термодинамический анализ базируется на расчетах по уравнениям Нернста, а также по теплотам сплавообразования по [1].

Для моделирования различного химического состава сплавов активность серебра в уравнениях Нернста принималась равной мольной доле компонента X_{Ag} . С уменьшением активности серебра в сплаве равновесные потенциалы E^{eq} образования оксида Ag(I) закономерно повышаются (рис.). Согласно [1], по теплотам сплавообразования рассчитывают смещения потенциалов и сами потенциалы характерных максимумов на вольтамперограммах. В данном случае рассчитаны потенциалы максимума E_{all} , отвечающего образованию оксида Ag(I) на сплавах. Наклон зависимости $E_{all}-lgX_{Ag}$ оказался выше, чем $E^{eq}-lgX_{Ag}$ (рис.).

Основные сведения о кинетике процессов, протекающих на сплавах, получены при помощи циклической вольтамперометрии. Потенциал первого анодного максимума E_{A1} на вольтамперограммах сплавов трактовался как экспериментально измеренный потенциал формирования оксида Ag(I). Обнаружено, что значения E_{A1} (рис.) значительно превышают E^{eq} , то есть, основной вклад в смещение потенциалов анодного оксидообразования вносят кинетические ограничения. Обработка результатов вольтамперометрии в критериальных координатах, представленных в [2], показывает, что скоростью определяющим процессом является диффузия по фазе растущей оксидной пленки. Более низкий наклон зависимости $E_{all}-lgX_{Ag}$ по сравнению с $E_{A1}-lgX_{Ag}$ может быть вызван значительным снижением поверхностной активности серебра вследствие короткого начального этапа селективного растворения сплавов Ag-Pd.

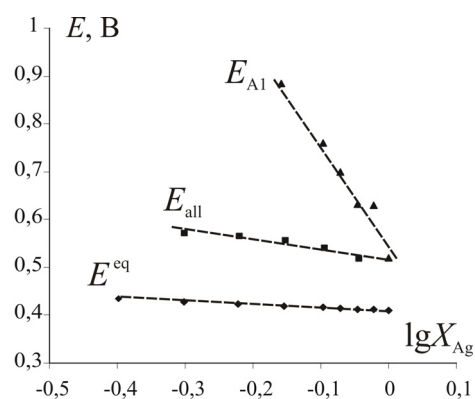


Рис. Равновесные потенциалы образования Ag_2O (E^{eq}), расчетные (E_{all}) и экспериментально определенные (E_{A1}) потенциалы максимума, отвечающего образованию Ag_2O на сплавах системы Ag-Pd

Литература

1. Sabitova Z.K., Oskina Y.A., Kolpakova N.A. // J. Solid State Electrochem. – 2018. V.22, №12. – P. 3717.
2. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. // Corr. Sci. – 2003. V.45, №10. – P. 2391.

ФОТОТОК В ОКСИДАХ Ag(I), АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА СЕРЕБРЯНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВАХ

И.А. Белянская, С.Н. Грушевская, О.А. Козадеров, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

e-mail: sg@chem.vsu.ru

Одним из экспрессных *in situ* методов мониторинга свойств полупроводниковых оксидных фаз служит измерение фототока. В данной работе методом измерения фототока исследован оксид Ag(I), анодно сформированный в деаэрированном 0,1 М КОН на сплавах Ag-Pd с атомной долей палладия N_{Pd} от 0,05 до 0,30. Анодная поляризация сплавов осуществлялась при потенциалах формирования оксида Ag(I) (табл.) с синхронной регистрацией тока поляризации и фототока.

Табл. Обозначения электродов и потенциалы формирования оксида Ag(I)

N_{Pd}	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
Электрод	Ag	Ag5Pd	Ag10Pd	Ag15Pd	Ag20Pd	Ag30Pd
E , В	0,56	0,60	0,65	0,68	0,72	0,76

Положительные значения фототока i_{ph} (рис.) свидетельствуют о появлении на поверхности электродов оксидной фазы с n-типом проводимости, обусловленным преобладанием донорных дефектов структуры. По мере увеличения времени поляризации, то есть, по мере утолщения оксидной пленки, фототок возрастает. Такая ситуация характерна для тонких полупроводниковых пленок с толщиной, не превышающей области пространственного заряда [1].

На сплавах с относительно низким содержанием палладия (до 0,10) фототок в оксидной пленке сопоставим или выше, чем фототок в оксидной пленке на серебре. Дальнейшее повышение N_{Pd} ведет к снижению фототока. Возможно, изменение характера зависимости фототока от концентрации палладия связано с изменением состава оксидной пленки. Действительно, при формировании оксида серебра термодинамические условия роста PdO выполняются. Оксид палладия, обладающий р-типом проводимости [2], может генерировать отрицательный фототок. В таком случае фиксируемый фототок будет представлять суперпозицию фототоков от оксидов с разным типом проводимости.

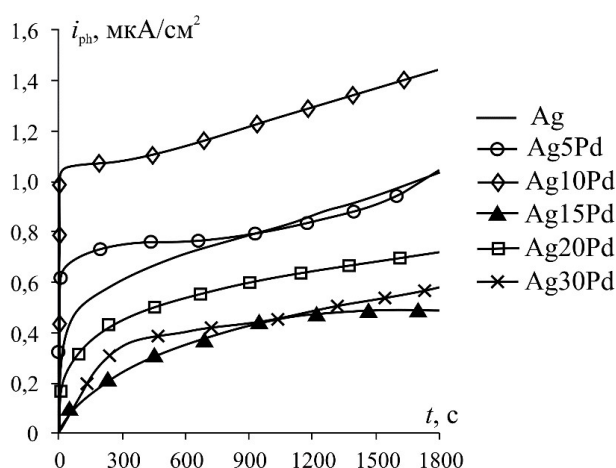


Рис. Фототок при анодной поляризации сплавов в 0,1 М КОН

Литература

1. Kudryashov D.A., Grushevskaya S.N., Ganzha S.V., Vvedenskii A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. Vol. 45. – P. 501-511.
2. Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kushev S.B., Soldatenko S.A. // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 636. – P. 751-759.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЗАРЯДЫ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ СПЛАВОВ Ag-Pd В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

А.С. Богданова, Е.В. Мальцева, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

e-mail: sg@chem.vsu.ru

Кинетические исследования анодного оксидообразования на металлах и сплавах затруднены определением парциальных характеристик нескольких одновременно протекающих процессов: активного растворения металла со свободных участков или сквозь поры оксидной пленки, роста оксида и его химического растворения. В данной работе для отдельного определения зарядов, отвечающих оксидообразованию и активному растворению компонентов Ag-Pd сплавов ($X_{Pd} = 5, 10, 15$ и 20 ат.%) в деаэрированном водном растворе $0,1$ М КОН предложен следующий подход. Сначала по анодной вольтамперограмме определяется потенциал максимума тока, отвечающий максимальной скорости роста оксида Ag(I) на каждом сплаве. Далее при выбранном потенциале проводится формирование оксида с контролем пропущенного анодного заряда (20 мКл/см² на всех сплавах). Затем осуществляется смена раствора для удаления растворимых продуктов окисления, и регистрируется катодная вольтамперограмма от потенциала свободной коррозии до потенциала начала выделения водорода. Потенциалы регистрируемых катодных пиков позволяют идентифицировать природу восстанавливаемого продукта, а площадь под пиком - заряд его восстановления.

На вольтамперограммах присутствуют два максимума (рис.). При потенциалах около $0,3$ В, скорее всего, восстанавливается оксид Ag(I), что согласуется с результатами [1]. Пик при потенциалах около $-0,05$ В предположительно отвечает восстановлению оксида палладия, поскольку термодинамические условия его роста при анодном окислении сплавов выполнялись.

Катодные заряды восстановления Ag_2O снижаются, а PdO - повышаются при увеличении концентрации палладия в сплаве (табл.). Суммарное значение катодных зарядов под пиками остается меньше анодного заряда. Разница между анодным зарядом и суммарным катодным зарядом восстановления оксидов позволяет оценить заряд, отвечающий процессу активного растворения компонентов сплава с незанятых участков поверхности электрода или сквозь дефекты оксидной пленки. Значения этих зарядов снижаются от $3,4$ до $2,9$ мКл/см² с ростом концентрации палладия в сплаве от 5 до 20 ат.%.

Литература

1. Грушевская С.Н., Введенский А.В., Зайцева В.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. V. 22, №1. – С. 48.

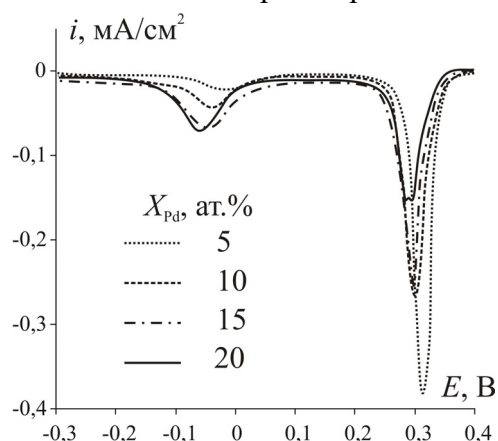


Рис. Катодные вольтамперограммы Ag-Pd сплавов после окончания поляризации и раствора

Таблица. Катодные заряды (мКл/см²) восстановления оксидов серебра и палладия на сплавах

X_{Pd} , ат.%	Ag_2O	PdO
5	14,0	2,6
10	12,5	4,3
15	11,2	7,5
20	8,9	8,2

ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ. ПРИРОДА “АНОМАЛИЙ” СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

А.И.Дикусар^{1,2}

1 – Институт прикладной физики, Кишинев. Республика Молдова

2 – Приднестровский госуниверситет им.Т.Г.Шевченко, г.Тирасполь

e-mail: aidikusar@gmail.com

Неоднократно отмечалось, что для процессов электроосаждения сплавов из металлов группы железа с тугоплавкими металлами характерно наличие ряда “аномалий”, среди которых можно назвать неклассический (с точки зрения стандартного способа управления составом покрытий) метод формирования состава сплава [1], наличие размерного эффекта микротвердости, в соответствии с которым, свойство определяется не классическими для электрохимического материаловедения параметрами (потенциал, плотность тока), а т.н. “объемной плотностью тока” [2] и др. Такой вид электроосаждения получил название “индуцированного соосаждения” [3]. Комплекс металла группы железа (металл-осадитель) “индуцирует” осаждение тугоплавкого металла в сплав, который в отсутствие металла-осадителя электрохимически не осаждается. К сожалению, природа наблюдаемых аномалий до настоящего времени является предметом дискуссий.

В докладе на примере электроосаждения Fe-W, Co-W и Ni-W покрытий из цитратного и глюконатного растворов исследована природа наблюдаемых “аномалий”. Металл-осадитель (цитратный (глюконатный) комплекс Me(II)) окисляется на аноде. Скорость этого процесса определяется материалом анода, следствием чего являются увеличение предельного тока восстановления продуктов окисления и влияние материала анода на выход по току сплава и скорость его осаждения. Окисленный комплекс металла-осадителя восстанавливается на катоде и играет роль катализатора восстановления вольфрама.

Помимо окисления на аноде и роли катализатора восстановления вольфрама, комплекс металл-осадитель восстанавливается до металлического железа через стадию образования интермедиата Fe(OH)адс. В зависимости от скорости изменения концентрации металла-осадителя возможны два пути процесса: получение металлического железа и окисление интермедиата водой с образованием оксидов-гидроксидов и наводороживание поверхности. При высоких скоростях изменения концентрации металла-осадителя (высоких объемных плотностях тока, ОПТ) наблюдается повышенная концентрация кислорода в покрытии (данные XPS). При низких ОПТ кислород отсутствует за пределами тонкого поверхностного слоя толщиной ~ 30 нм. Увеличенная концентрация кислорода в поверхностном слое при высоких ОПТ достигает 1–1,5 мкм и является причиной размерного эффекта микротвердости. При удалении этого слоя влияния ОПТ на микротвердость не наблюдается.

Литература

1. Eliaz N., Gileadi N. // *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2008, v. 42, P.191-301.
2. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, v.51 (3), P.228-234.
3. Brenner A.// *Electrodeposition of Alloys.Principle and Practice*.New York, 1963.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Re-Ni И Ni-Re-P

В.В. Жуликов^{1,2}, В.М. Крутских¹, К.М. Хмелева²

*1 – Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва,
Россия*

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

e-mail: vladimirzh91@gmail.com

Интенсивное развитие водородной энергетики требует создания новых электрокаталитических материалов для реакции выделения водорода (РВВ). С практической точки зрения представляют интерес как катодные катализаторы РВВ, так и анодные катализаторы окисления молекулярного H_2 . Внедрение эффективных катализаторов РВВ, не содержащих платиновых металлов, в перспективе позволит снизить себестоимость электролитического водорода. Неплатиновые катализаторы окисления водорода, толерантные к окислению СО, перспективны для использования в низкотемпературных топливных элементах.

В данной работе сопоставлены состав, структура и электрокаталитические свойства электролитических покрытий Re-Ni и сплавов Ni-Re-P, полученных электроосаждением (Re-Ni) и химико-каталитическим осаждением (Ni-Re-P) с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Изучено влияние структуры и состава сплавов на их электрокаталитические свойства. Методами EXAFS и XANES определены координационные числа никеля и рения и межатомные расстояния для полученных материалов. Установлено, что в структуре Re-Ni-катализаторов отсутствует дальний порядок в расположении атомов рения и никеля, что позволяет сделать вывод об аморфном состоянии полученных материалов. Методом РФЭС определены валентные состояния элементов в полученных покрытиях.

Для химико-каталитических покрытий Ni-Re-P показано, что введение рения в состав покрытий приводит к уменьшению содержания фосфора в полученных сплавах. Химико-каталитические покрытия Ni-Re-P перспективны для катализа РВВ в растворах кислот. Установлена корреляция между электрокаталитическими свойствами сплавов (Re-Ni и Ni-Re-P), их микроструктурой и содержанием в них водорода. Установлено, что реакция выделения водорода на сплавах Re-Ni и Ni-Re-P протекает по механизму Фольмера – Гейровского. Определены величины токов обмена элементарных стадий. Показана высокая стабильность каталитических свойств сплавов во времени.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl

Л.Е.Калугин, А.Ф.Дресвянников

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

e-mail: kleo2712@yandex.ru

Исследования процессов, протекающих в условиях анодной поляризации компактного циркония является актуальной задачей, поскольку при этом выявляются условия интенсивного растворения металлического циркония, знания которых необходимы при дальнейшем изучении сопряжённых процессов коррозии и контактного обмена. В этой связи, целью работы явилось изучение анодного поведения электрода из циркония (иодидного) в водных растворах NaCl (0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 М) методом потенциодинамической вольтамперометрии при различных скоростях (1-1000 мВ/с) развертки потенциала.

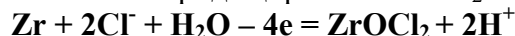
Установлено, что анодные потенциодинамические поляризационные кривые имеют два характерных участка: волну и область потенциала анодно-анионной активации (ААА). Поскольку с ростом скорости развертки потенциал ААА смещается в область более положительных значений, процесс анодного растворения циркония является необратимым.

Посредством диагностических критериев (табл. 1) выявлены скоростьопределяющие стадии, соответствующие упомянутым участкам.

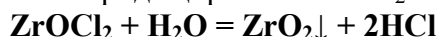
Таблица 1 – Диагностические критерии метода потенциодинамической вольтамперометрии

Критерий	Zr 0,5 М NaCl	Zr 1,0 М NaCl	Zr 2,0 М NaCl	Zr 3,0 М NaCl
$X_w = \left(\frac{\partial I_{gT}}{\partial I_{gw}}\right) C(NaCl)$	0,8974	0,8878	0,8748	0,8598
$X_T = \left(\frac{\partial I_{gT}}{\partial w}\right) C(NaCl)$	0,0063	0,0071	0,0077	0,0085
$X_E = \left(\frac{\partial E_T}{\partial I_{gw}}\right) C(NaCl)$	0,2123	0,2260	0,2633	0,2802

Лимитирующей стадией, соответствующей участку волны анодной поляризационной кривой является адсорбция Cl⁻ ионов, максимум которой достигается при концентрации 3,0 М NaCl. Контролирующим фактором потенциала ААА является перенос заряда. Анодная поляризация циркония в области волны сопровождается образованием темной пленки оксихлорида циркония ZrOCl₂:



Начиная с потенциала ААА, дальнейшая поляризация циркония приводит к пробое оксидной пленки, дальнейшему растворению циркония и накоплению коллоидного осадка на дне ячейки, что свидетельствует о гидролизе образующейся на поверхности анода пленки оксихлорида циркония ZrOCl₂:



Полученные данные расширяют представление об электрохимическом поведении циркония и могут быть использованы для интенсификации его анодного растворения, а также для интерпретации протекающих коррозионных процессов.

ОСОБЕННОСТИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИСПЕРСНОГО ТИТАНА С МЕТАЛЛАМИ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА

Л.Е.Калугин, А.Ф.Дресвянников

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

e-mail: kleo2712@yandex.ru

На сегодняшний день огромный практический интерес представляет получение микро- и наноразмерных дисперсных систем на основе титана и металлов семейства железа (Fe, Co, Ni), обладающие как аккумулирующими, так и превосходными каталитическими свойствами. В рамках данной работы для синтеза вышеупомянутых дисперсных систем был использован гидрометаллургический подход, сущность которого заключалась в восстановлении ионов металлов семейства железа активной поверхностью более электроотрицательного дисперсного металлического титана в водных растворах соответствующих хлоридов в присутствии фтористоводородной кислоты.

Цель исследования состояла в определении кинетических закономерностей и механизма процессов контактного обмена в системах: $Ti|Fe^{3+}, Co^{2+}$; $Ti|Fe^{3+}, Ni^{2+}$; $Ti|Co^{2+}, Ni^{2+}$ соответственно, а также в разработке способов получения на основе этих систем наноразмерных дисперсных форм интерметаллических соединений с заданными физико-химическими свойствами.

Кинетика контактного обмена в электролитах исследовалась методом частных поляризационных зависимостей катодного выделения ионов металлов семейства железа на соответствующих катодах в исследуемых электролитах ($FeCl_3, CoCl_2, NiCl_2$) и анодного растворения титана в фоновом электролите (NaCl) на основании модели Донченко-Антропова. Установлено, что в ряду систем скорость контактного обмена $Ti|Fe^{3+}, Ni^{2+} - Ti|Fe^{3+}, Co^{2+} - Ti|Co^{2+}, Ni^{2+}$ увеличивается.

Методами порошковой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии установлено, что зародыши новой фазы на поверхности дисперсного титана представляют собой интерметаллические соединения состава FeCo (a), FeNi (b) и CoNi (c) с кубической объёмно-центрированной решётками и относятся к фазам типа АВ с кристаллической структурой В2. Показано, что ввиду различного размера зародышей интерметаллических соединений, механизм их роста подчиняется закону прогрессирующего зародышеобразования (рис.1).

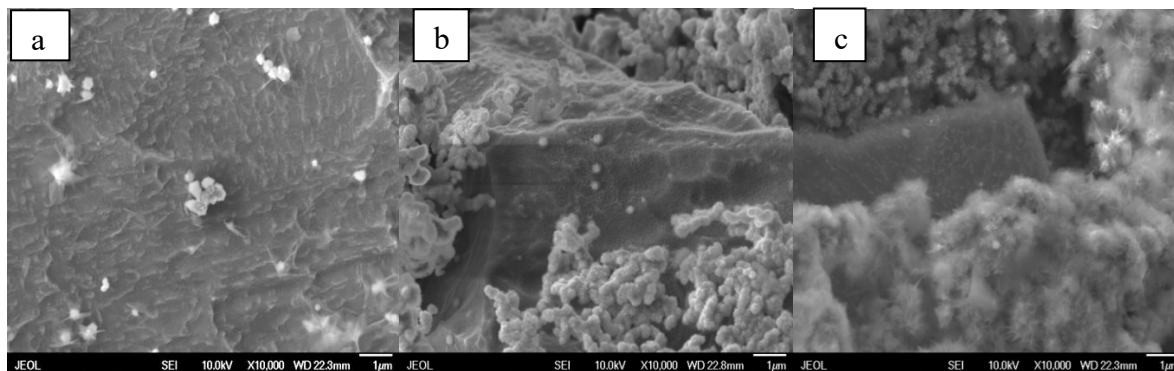


Рис. 1 – Микрофотографии осадков FeCo (a), FeNi (b) и CoNi (c) металлов на поверхности дисперсного титана (Степень увеличения $\times 10.000$)

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Re-P И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В.М. Крутских¹, В.В. Жуликов^{1,2}, К.М. Хмелева², А.Д. Алиев¹

1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

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

e-mail: krut_ipc@bk.ru

Исследована каталитическая активность, химический состав и морфология сплавов Ni-Re-P, полученных из цитратных растворов методом химико-каталитического восстановления. Введение в сплав легирующего металла рения изменяет каталитическую активность поверхности сплавов по отношению к параллельно протекающим парциальным реакциям гетерогенного гидролиза гипофосфит-ионов, выделения водорода, соосаждения никеля и фосфора. В полученных покрытиях рений присутствует преимущественно в нулевой степени окисления, никель как в форме металла, так и в форме гидроксидов. Наблюдается переход рентгеноаморфной структуры сплава в мелкокристаллическую при увеличении концентрации перрената калия в растворе свыше 30 ммоль/л. Наблюдается заметная корреляция между каталитическими свойствами сплавов, их структурой и содержанием в них водорода. Изучена электрокаталитическая активность сплавов по отношению к катодной реакции выделения водорода в кислых и щелочных средах. Установлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы с повышенным содержанием рения (38 ат.%) и рентгеноаморфной структурой. Обнаружен аномальный тафелевский наклон поляризационных кривых реакции выделения водорода в кислой среде (80-90 мВ на декаду). Установлена высокая стабильность электрокаталитических свойств полученных сплавов во времени. При увеличении соотношения [Re]/[Ni] в растворе стабильность электрокаталитических свойств сплавов увеличивается. Исследована коррозионная устойчивость полученных сплавов. Показана высокая коррозионная устойчивость сплавов в анодной области потенциалов в 1 Н растворе серной кислоты. Каталитическая активность рений-никелевых систем, содержащих 30-40 ат. % рения по отношению к РВВ в щелочных растворах мала, поэтому электрохимическое выделение водорода на Ni-Re-P покрытиях перспективно для катализа реакции выделения водорода в первую очередь в кислых средах.

НАВОДОРОЖИВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО Ni-Zn ПОКРЫТИЯ НА НИКЕЛЕ

Ю.И. Марыгина, И.Г. Кузнецова, И.В. Протасова, С.А. Калужина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Россия

e-mail: marigina-yulia@mail.ru

Никель-цинковые сплавы часто используют в качестве исходного материала при приготовлении катализаторов для реакции выделения водорода. Одним из этапов при получении таких катализаторов является модификация сплава путем селективного удаления цинка. Целью данной работы было исследование наводороживания модифицированного (Ni-Zn)* покрытия на никеле.

Электролитическое Ni-Zn покрытие было получено двумя методами: в гальваностатическом режиме $i=9$ мА/см², в электролитическом растворе осаждения состава: 0,1 М NiSO₄, 0,3 М ZnSO₄, 0,16 М Na₂SO₄, 0,2 М Н₃ВО₃, и в потенциостатическом режиме в сульфатно-аммонийном электролите состава: 0,2 М NiSO₄, 0,2 М ZnSO₄, 0,5 М NH₄Cl, 0,8 М NH₃ [1,2]. Модификация покрытий, осуществлялась в гальваностатическом режиме $i=0,025$ мА/см² в 2 М NaOH. Наводороживание полученных модифицированных покрытий анализировались в растворе 0,1 М NaOH вольтамперометрическим и хроноамперометрическим методами.

После предварительной катодной поляризации электродов на анодных участках циклических вольтамперограмм, полученных в диапазоне потенциалов $-1150 \div 0$ мВ, для всех изученных материалов наблюдается максимум анодного тока, отвечающий растворению водорода из гидроксида. Количество ионизирующегося водорода из модифицированного покрытия в 3 раза больше, чем из гладкого никеля. Анализ зависимостей потенциала и тока максимума от скорости сканирования потенциала в критериальных координатах диффузионной кинетики позволил рассчитать коэффициент диффузии, который составил $(Ni-Zn)^* = 2,70 \pm 0,07 \cdot 10^{-9}$, $Ni_{\text{гладкий}} = 0,96 \pm 0,02 \cdot 10^{-10}$ см²/с

Хроноамперометрическим методом изучено влияние времени катодной поляризации (наводороживания) модифицированных покрытий на кинетику ионизации водорода из наводороженных электродов. Толщина наводороженного слоя изученных электродов увеличивается с увеличением времени наводороживания и зависит от материала электрода. Количество растворяющегося водорода в электроде с модифицированным покрытием больше, чем в гладком никелевом электроде в пересчете на видимую площадь поверхности. Экспериментально установлено, что в процессе ионизации водорода из наводороженного материала происходит изменение контролирующей стадии суммарного процесса во времени. Коэффициент диффузии водорода, оцененный хроноамперометрическим методом, не зависит от времени поляризации в пределах одного типа электрода, $(Ni-Zn)^* = 5,13 \pm 0,07 \cdot 10^{-9}$, $Ni_{\text{гладкий}} = 1,14 \pm 0,07 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

1. Zhin-feng Lin, Xiang-bo Li, Li-kun Xu // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – N7. – P. 12507-12517
2. Bajat J. B., Macsimovic M. D., Miskovic-Stankovic V. B. // Journal of Applied Electrochemistry.- 2001.- N31. – P. 355-361

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА И α -АЛАНИНА В НЕЙТРАЛЬНЫХ И СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Т.А. Минакова¹, С.А. Калужина²

*1 – Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,
Воронеж, Россия*

*2 – Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия*

e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

В современных условиях в промышленности все чаще используют изделия из алюминия и его сплавов, контактирующие с водными растворами органических веществ, среди которых особый интерес вызывают аминокислоты. Благодаря высокой комплексообразующей способности и адсорбционным свойствам, они могут выступать как ингибиторами, так и стимуляторами коррозии в зависимости от природы физико-химической системы и концентрации аминокислот [1]. В связи с этим целью данной работы является изучение особенностей анодного поведения алюминия в присутствии глицина и α -аланина в нейтральных и слабощелочных средах.

Данные об анодном поведении алюминия в серии водных растворов с добавками глицина и α -аланина при pH=4.2 - 8.4 получены на основе комплекса физико-химических исследований, включающих электрохимические методы, а также оптическую и сканирующую электронную микроскопию. Становление последней применительно к электрохимическим объектам тесно связано с именем Ю.М. Полукарова [2].

В работе показано, что цвиттер-ионы изученных аминокислот не оказывают заметного влияния на анодное поведение металла, который находится в устойчивом пассивном состоянии при pH = 4.2 – 5.8, то есть вблизи изоэлектрической точки (pI (Gly) = 5.97, pI (α -Ala) = 6.00). Возможной причиной наблюдаемого эффекта могут служить межмолекулярные водородные связи, возникающие между амино- и карбоксильной группами и преобладающие над взаимодействием этих групп с окисленной поверхностью алюминия.

С другой стороны, в слабощелочных средах (с фиксированным значением pH 8.4), где аминокислоты присутствуют частично в виде анионов, наблюдается локальная активация поверхности алюминия. Так, ионы Gly⁻ оказывают агрессивное действие на алюминий в диапазоне концентраций от 10⁻⁴ М до 1.7·10⁻¹ М, в то время как ионы α -Ala⁻ при более высоких концентрациях от 0.6·10⁻¹ М до 1.7·10⁻¹ М. При C (α -Ala) = 10⁻⁴ – 10⁻² М локальной активации не наблюдается.

На основе современных теорий конкурентной адсорбции, комплексообразования и нуклеофильного замещения высказано предположение о механизме ПО алюминия в присутствии анионов глицина и α -аланина, который представляет собой реакцию нуклеофильного замещения диссоциативного типа.

Литература

1. Калужина С.А., Минакова Т.А. Пассивация и локальная активация алюминия. — Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. — 141 с.
2. Гамбург Ю.Д., Данилов А.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. Т. 47. № 1. – С. 106.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ СИСТЕМ

Е.Б. Молодкина, М.Р. Эренбург, А.В. Руднев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

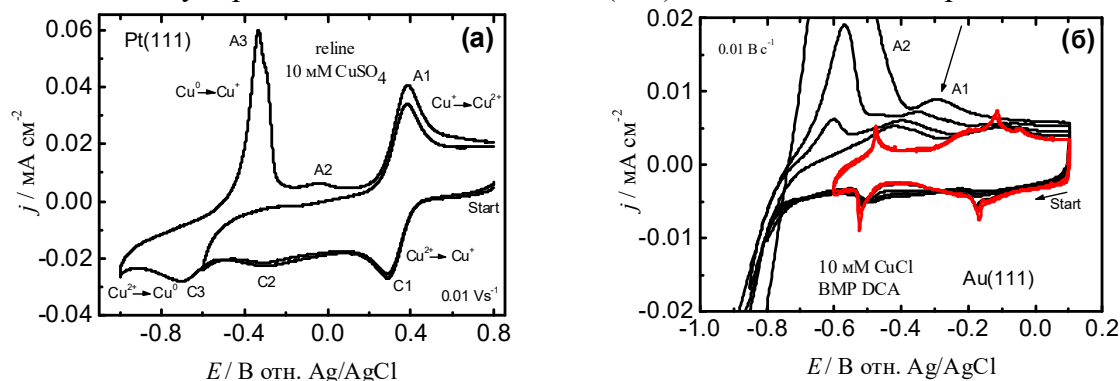
e-mail: molodkina_elen@mail.ru

Электроосаждению металлов из ионных жидкостей (ИЖ) и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) уделяется большое внимание. ИЖ отличаются уникальными свойствами, такими как химическая, термическая и электрохимическая стабильность, нелетучесть, высокая ионная проводимость, что делает их хорошей альтернативой для замены токсичных/вредных водных растворов электролитов. ГЭР (смесь солей четвертичного аммония с донорами водородных связей) по своим свойствам аналогичны ИЖ, но имеют перед ними такие преимущества, как легкость и низкая стоимость синтеза, нетоксичность, биоразлагаемость. Однако фундаментальных исследований электроосаждения металлов из таких систем немного. Начальные стадии электроосаждения Cu из водных растворов (UPD, нуклеация и рост осадка) достаточно тщательно изучены, поэтому медь/ИЖ (ГЭР) – хорошие модельные системы для изучения особенностей нуклеации и роста осадка Cu в ионных органических системах.

Изучено электроосаждение меди из различных ИЖ, а также из ГЭР на основе холинхлорида и мочевины (reline) на моно- и поликристаллических Pt и Au электродах.

Добавки воды и повышение температуры немного снижают область стабильности reline для всех исследованных температур и заметно – для ИЖ. На ЦВА осаждения/растворения Cu для Pt(111) и Pt(poly) принципиальных различий нет, за исключением раздвоения пика растворения фазовой меди на Pt(111) при небольших перенапряжениях, что говорит о наличии на поверхности 2 типов мест осаждения (террасы и ступени). В целом, Pt(poly) более активна по отношению к осаждению Cu при всех температурах. На ЦВА нет пика, который с уверенностью можно приписать UPD меди. Но в ряде случаев (образование фазы, выдержки при небольших перенапряжениях) регистрируется пара пиков C2/A2, которую можно приписать адсорбции/десорбции небольшого количества адатомов.

В исследованных ИЖ на Pt также нет четких пиков UPD меди, однако как на Au(111), так и на Au(poly) регистрируется пик, который можно приписать адатомам меди (стрелка на рис. 1б). При небольших перенапряжениях на Pt(111) формируется плотный квазидвумерный слой, тогда как на Au(111) – моноатомные островки.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

Л.Е. Сидякина, А.И. Федосеева, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Процесс проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы в начальный момент времени осложнен фазограничным переходом со стороны жидкой и газовой фазы. Особенно это важно при использовании металлических мембран, полученных методом холодной прокатки. Использование органических масел при прокатке приводит к загрязнению поверхности металлической фазы и тормозит процесс проникновения атомарного водорода вглубь. Цель работы: выявление влияния предварительной подготовки поверхности с применением ультразвука (УЗ) и импульсов фотонов (ИФО) на параметры водородопроницаемости металлических мембран Cu52Pd электрохимическими методами.

В качестве исследуемых образцов использовались медно-палладиевые сплавы с содержанием Cu 48 ат. % и 52 ат. % Pd, полученные методом холодной прокатки и подвергнутые воздействию УЗ и ИФО. ИФО проводили как с одной, так и двух сторон.

Таблица. Исследуемые объекты и методы их подготовки

Образец	Толщина, мкм	Способ подготовки		
		Ацетон	УЗ (30 мин)	$t(\text{ИФО}), \text{с } I = 50\text{А}$
1	16	+	+	—
2	10	+	+	1,0 (одна сторона)
3	10	+	+	0,7 (две стороны)
4	10	+	+	0,7 (одна сторона)

Исследования проводили в деаэрированном растворе 0,1 М H₂SO₄ (ос.ч). Электрохимические измерения выполнены с использованием потенциостата ИРС-Сотраст методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. Перед началом исследований проводили предварительную электрохимическую очистку поверхности рабочего электрода путем 4-х кратного циклирования в области потенциалов от -0,27 до 1,70 В (с.в.э.) со скоростью сканирования потенциала 5 мВ/с.

Установлено, что фотонная обработка поверхности вносит большой вклад в очистку поверхности металлических образцов. Наибольшая скорость ионизации наблюдается на пленочном образце 4, а наименьший пик ионизации атомарного водорода характерен для образца без проведения ИФО. Коэффициент диффузии атомарного водорода оказался нечувствительным к предварительной обработке поверхности ультразвуком и ИФО, тогда как константа скорости инжекции водорода, характеризующая скорость фазограничного перехода, возрастает при переходе от образца 1 к образцу 4. Следовательно, лучшим способом очистки поверхности для образцов сплава Cu52Pd является способ, использованный для образца 4. Электрохимическая очистка поверхности вносит значительный вклад в общий комплекс методов. В то же время электрохимические методы позволяют оценить степень чистоты поверхности металлических мембран, полученных методом холодной прокатки.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO₂ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

А.В. Руднев¹, П. Брёкманн²

1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина

Российской академии наук, Москва, Россия

2 – Университет г. Берн, Берн, Швейцария

e-mail: rudnev@phyche.ac.ru

Ионные жидкости (ИЖ) представляют большой интерес в качестве растворителей для улавливания и связывания CO₂ и как реакционная среда для его электрохимического превращения в вещества, которые в дальнейшем можно использовать в качестве высокоэнергетического топлива (метанол, этанол, пропанол) или как реагенты для синтеза (синтез-газ, этилен). ИЖ обладают уникальными физико-химическими свойствами: они практически нелетучи, термически и электрохимически стабильны (окно потенциалов 4-6 В), демонстрируют хорошую ионную проводимость (не требуется дополнительно добавлять электролит). Растворимость CO₂ в нормальных условиях примерно в три раза выше в ИЖ, чем в нейтральном водном растворе. Также ИЖ обеспечивают избирательную растворимость CO₂ (по сравнению с другими газами, такими как N₂, CH₄ и др.). Кроме того, ИЖ могут сокатализировать электрохимическую реакцию восстановления CO₂ (ЭРВ-CO₂), в частности при использовании Ag в качестве металлического электрокатализатора [1]. Недавно сокаталитический эффект был объяснен стабилизацией образующегося интермедиата, анион-радикала CO₂, катионами ИЖ, адсорбированными на поверхности электрода Ag [2]. Чтобы лучше понять сокаталитическое действие ИЖ, мы исследовали ряд электродных материалов (Pt, Pd, Ag, Au, Bi, Pb, Sn, Ni, Mo, Fe, Zn, Cu и стеклоуглерод) в трех ИЖ, различающихся химической природой анионов и катионов [3]. По результатам сделан вывод о том, что сокаталитический эффект ИЖ определяется специфической адсорбцией катионов ИЖ на электродной поверхности, и только определенные комбинации электродных материалов и катионов ИЖ катализируют ЭРВ-CO₂. Кроме того, мы также представим исследование массопереноса (диффузии) CO₂ в сухих ИЖ и ИЖ, содержащих контролируемое количество воды. Коэффициенты диффузии были определены как с помощью ЯМР-спектроскопии, так и на основе электрохимических данных (циклическая вольтамперометрия, потенциостатические транзиенты тока, вращающийся дисковый электрод). Дополнительно, анализ продуктов в ЭРВ-CO₂ определялся с помощью онлайн газовой хроматографии при проведении потенциостатического электролиза в ячейке с разделенными пространствами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер темы 00812019-0003).

Литература

1. B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis and R. I. Masel, *Science*, 2011, 334, 643-644.
2. D. V. Vasilyev, S. Shyshkanov, E. Shirzadi, S. A. Katsyuba, M. K. Nazeeruddin and P. J. Dyson, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 4690-4698.
3. A. V. Rudnev, K. Kiran and P. Broekmann, *ChemElectroChem*, 2020, 7, 1897-1903.

КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИРНЕССИТА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ И ПОТЕНЦИАЛА НА ВЫХОД ПО ТОКУ

Л.В. Пуголовкин¹, Э.Е. Левин^{1,2}, Г.А. Цирлина¹

1 – Кафедра электрохимии Химического факультета МГУ, Москва, Россия

2 – ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

e-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

Бирнессит – модификация нестехиометрического диоксида марганца, представляющая особый интерес для щелочных электрохимических устройств в связи с ее устойчивостью в водных растворах при высоких рН. Электроосаждение бирнессита возможно как путем анодного окисления Mn(II) в нейтральных растворах, так и путем восстановления перманганата в щелочной среде [1]. Последний процесс позволяет получать электродный материал непосредственно в той же среде, в которой ему предстоит функционировать как катоду топливного элемента, электроду для суперконденсаторов или электрохромных устройств. Соответственно, создаются условия для снижения деградационных рисков.

В зависимости от потенциала осаждения в катодном процессе могут формироваться как однородные пористые покрытия, так и пластинчатые осадки с разветвленной морфологией, напоминающие природный бирнессит [2, 3]. Восстановление перманганата в бирнессит осложнено образованием растворимых соединений Mn(VI) и Mn(V), а также их диспропорционированием. Однако процессы восстановления до таких растворимых продуктов существенно ингибируются в присутствии твердого оксида на поверхности подложки. Поэтому на подложках с высокими концентрациями активных центров нуклеации бирнессита (металлы, окисленный стеклоуглерод), благодаря быстрому достижению высокого заполнения поверхности осадком скорости образования Mn(VI) и Mn(V) значительно снижаются. Соответственно, на таких подложках резко снижается скорость диспропорционирования растворенных интермедиатов, и наблюдаются выходы бирнессита по току, близкие к 100%.

Установлены интервалы потенциалов, отвечающих разным вкладом диффузионного контроля при осаждении, ответственным за степень разупорядочения структуры бирнессита и за морфологию осадков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12064-мк.

Литература

1. Pugolovkin L.V., Levin E.E., Cherstiouk O.V., Rudina N.A., Tsirlina G.A. // ECS Trans – 2018. V. 85. – P. 137.
2. Pugolovkin L.V., Levin E.E., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Presnov D.E., Tsirlina G.A. // ECS Trans – 2020. V. 97. – P. 749.
3. Pugolovkin L.V., Levin E.E., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Presnov D.E., Tsirlina G.A. // J. Electroanal. Chem. – 2020. V. 874. – No 114521.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

М.Р. Эренбург, Е.Б. Молодкина, А.В. Руднев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: mehrenburg@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ), состоящие из органических ионов, привлекают все большее внимание в качестве новых электрохимических сред и как потенциальная замена высокотемпературным расплавам солей и органическим растворителям в процессах электроосаждения как в лабораторном, так и в промышленном масштабе. Такой интерес обусловлен уникальными физико-химическими свойствами: нелетучесть, невоспламеняемость, термостойкость, высокая ионная проводимость, электрохимическая стабильность. Анализ существующих работ показывает перспективность электроосаждения из ИЖ редкоземельных элементов (РЗЭ), однако, исследования по электрохимии РЗЭ в ИЖ мало представлены в литературе [1]. Нами было исследовано электрохимическое поведение Eu, Gd и Nd в ИЖ [BMP][DCA], отличающейся довольно низкой вязкостью. Изучение особенностей электроосаждения РЗЭ из ИЖ основано на сочетании электрохимических измерений, сканирующей зондовой микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа. В качестве подложек были использованы атомарно гладкие грани монокристаллических электродов Pt(111) и Au(111). Электроосаждение Eu, Gd и Nd на Pt(111) протекает необратимо; в процессе восстановления на поверхности образуется пленка, тормозящая протекание электрохимических реакций. В случае Eu добавки воды не оказывают влияния на процесс восстановления Eu(III) до Eu(II), а потенциал дальнейшего восстановления Eu заметно сдвигается в положительную сторону с ростом концентрации воды в растворе, выходя на плато при $c_{H_2O} > 1.5$ М. Восстановление Gd и Nd происходит без промежуточной стадии образования двухвалентных ионов, однако так же необратимо, как и восстановление Eu. Из безводных растворов РЗЭ в [BMP][DCA] на Pt(111) осаждается зернистый, неравномерно шероховатый осадок. Добавление воды приводит к разделению процессов осаждения металла и разложения ИЖ, в результате чего равномерность осадков возрастает. Как следует из данных РФЭС, при осаждении указанных РЗЭ из ИЖ в присутствии воды на поверхности регистрируются в основном оксиды металлов как до, так и после ионного травления. Таким образом, хотя поверхность осадка и может окисляться за время переноса электрода в РФЭ-спектрометр, содержание оксидов во внутреннем слое осадка также велико. Также из данных РФЭС следует, что в осадок включаются катионы ИЖ и/или продуктов их разложения в осадок, но не присутствующие в растворе анионы. Осаждение Gd и Eu на Au(111) начинается при более отрицательном потенциале, нежели на Pt(111), что связано с более сильной адсорбцией катионов [BMP] на поверхности золота. В случае Eu на Au, как и на Pt, наблюдаются токи восстановления Eu(III) до Eu(II), причем на Au эта реакция протекает более обратимо.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и РФФИ (проекты №№20-53-10007_КО_a и 20-03-00612_a).

Литература

1. A.V. Rudnev // Russ. Chem. Rev. – 2020 (in press). DOI: 10.1070/RCR4970

СЕКЦИЯ 2

**Прикладные вопросы электрохимического
и химико-каталитического осаждения металлов
и сплавов**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА

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

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

e-mail: iadudin@bk.ru

Цинковые покрытия часто применяют в различных областях промышленности во всем мире для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций. Известно, что легирование цинковых покрытий металлами подгруппы железа, такими как кобальт или никель, может значительно повысить коррозионную стойкость, так как указанные бинарные сплавы обладают большей стойкостью к коррозии по сравнению с чистым цинком [1]. В данной работе увеличение коррозионной стойкости защитного покрытия достигалось путем легирования цинка никелем. Покрытия Zn-Ni способны сохранять светлый оттенок более долгое время, чем покрытия цинком, так как Ni придаёт защитному покрытию пассивность [2].

В настоящей работе был исследован щелочной электролит для электроосаждения сплава цинк-никель на основе лиганда аминосодержащего органического (ЛАО) с молекулярной массой, не превышающей 2000 единиц, следующего состава г/л (моль/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 4,5-9 (0,07-0,14); NaOH 50-112,5 (1,25-2,81); Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 1,75-3,5 (0,03-0,06); ЛАО 12,5-50 (0,05-0,2).

На рисунке 1 изображен график зависимости содержания никеля в сплаве от катодной плотности тока и мольного отношения Ni/ЛАО при суммарной концентрации металлов 0,1 моль/л. Можно заметить, что состав сплава остаётся постоянным при всех мольных отношениях Ni/ЛАО в широком диапазоне плотностей тока.

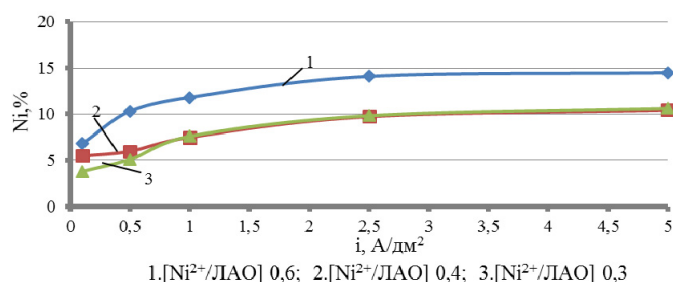


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различных мольных отношениях Ni/ЛАО

Установлено, что при соотношении Ni/ЛАО в электролите равном 0,6 (кривая 1), удаётся получать оптимальное содержание никеля в покрытии (12-14%), если содержание никеля в сплаве менее 12%, покрытие малоустойчиво в солевых средах, тогда как при содержании его более 14% - устойчиво и может в полной мере заменить кадмиевое. Однако, в этом случае потенциал сплава становится более электроположительным по отношению к стали, при этом основа теряет электрохимическую защиту и защищается только механически, поэтому электролит с мольным отношением Ni/ЛАО, равным 0,6, можно считать оптимальным.

Литература

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
2. Мамаев В.И. Кудрявцев В.Н. Никелирование. М.: РХТУ, 2014. 192 с.

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ

**И.С. Аршинова¹, А.С. Новоточинова¹, Е.А. Щербина¹, А.А. Абрашов¹,
Н.С. Григорян¹**

*1 – Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва,
Россия*

e-mail: arisca@mail.ru

Известны электролиты черного никелирования, в состав которых включены NaSCN или NH₄SCN [1-2]. Однако данные серосодержащие соединения могут быть заменены на NaH₂PO₂. Возможность замены объясняется тем, что черный цвет никелевых покрытий может быть обусловлен как включениями серы, так и фосфора [3].

Данная работа посвящена разработке процесса электроосаждения черного никеля из электролита, содержащего NaH₂PO₂, и изучению свойств полученного покрытия.

Был приготовлен рабочий раствор, содержащий 100 г/л NiSO₄·7H₂O, 40 г/л ZnSO₄·7H₂O, 15 г/л (NH₄)₂SO₄, 7 г/л NaH₂PO₂ и 25 г/л H₃BO₃.

В ходе экспериментов было выявлено, что оптимальной температурой для электроосаждения черных никельсодержащих покрытий является 50-55°C.

Установлено также оптимальное значение pH раствора, а именно – 4-5 ед. pH.

Электроосаждение проводилось при плотности тока, равной 0,5 А/дм².

С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлено, что осаждаемые черные покрытия содержат в своем составе в основном никель (19%), цинк (75%) и фосфор (5%).

Черные никельсодержащие покрытия подвергали термообработке. Оптимальными режимами термообработки являются: 90-120 мин при 180°C; 30-120 мин при 200°C.

Стойкость к истиранию оценивали по количеству циклов до появления первых заметных глазу признаков истирания. Установлено, что после термообработки стойкость к истиранию полученных покрытий увеличивается с 9000 до 16000 циклов.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что защитная способность для черных никелевых покрытий, не прошедших термообработку, составляет 50 часов, для прошедших – 120 часов. Следует отметить, что защитная способность черных хромовых покрытий также составляет 120 часов.

Таким образом, разработан способ нанесения черных никельсодержащих покрытий на стальную основу. Полученные покрытия по характеристикам не уступают хромовым покрытиям.

Литература

1. Щербина Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. // Тез. докл. конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», г. Тамбов, Российская Федерация, 23–25 октября 2019 г. – С. 156.
2. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – 192 с.
3. Березин Н.Б., Межевич Ж.В. // Вестник технологического университета. – 2019. Т.22, №11. – С. 32.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

В.С. Белова, А.В. Балмасов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

e-mail: valeria_bel@mail.ru, balmasov@isuct.ru

При проведении медицинских исследований методом электромиографии широкое применение получили игольчатые электроды. С их помощью регистрируются биоэлектрические потенциалы, возникающие в скелетных мышцах при возбуждении мышечных волокон. При этом использование электродов, поверхность которых подвергается только механической обработке, не обеспечивает высокой точности регистрации биопотенциалов вследствие дрейфа измеряемых значений и высокого уровня шумов, искажающих получаемую информацию.

В работе были изучены закономерности формирования потенциалопределяющих слоев на поверхности серебряного электрода при электрохимической обработке в хлоридсодержащих средах. Наличие на поверхности серебра даже тонкого слоя хлорида серебра способствует повышению обратимости электродной системы и стабильности регистрируемого потенциала.

Для модификации поверхности электродов был выбран метод анодного окисления. В качестве рабочих электролитов для реализации процесса электрохимической модификации серебра использовали водные растворы хлорида натрия и хлористоводородной кислоты. Было проведено исследование электрохимического поведения серебра в условиях гальваностатической поляризации; изучение структуры и химического состава поверхностных слоев, формирующихся на электродах в ходе электрохимической модификации; исследование стабильности электродных потенциалов и уровня возникающих шумов после анодной обработки поверхности электродов.

Установлено, что в условиях гальваностатической поляризации при увеличении анодной плотности тока наряду с образованием хлорида серебра становится возможным образование его оксида. Образование кислородсодержащих соединений облегчается при уменьшении pH раствора. Присутствие оксида серебра в составе модифицированного поверхностного слоя после обработки в растворах хлористоводородной кислоты было подтверждено результатами энергодисперсионного анализа. Поэтому в качестве рабочих электролитов для проведения электрохимической модификации поверхности предпочтительно использование нейтральных и слабых кислотных растворов.

Показано, что концентрические игольчатые электроды, изготовленные с применением анодной обработки внутреннего элемента, не уступают лучшим зарубежным аналогам. По основным критериям качества, таким как электродный импеданс и уровень допустимых шумов, электроды с рабочим элементом из серебра не уступают электродам на основе платины и палладия и значительно превосходят электроды с рабочим элементом из коррозионностойкой стали.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

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

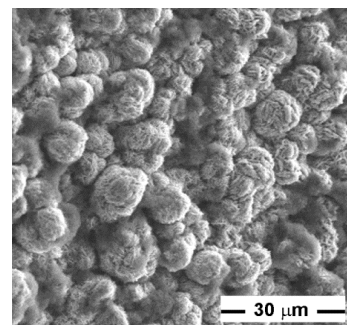
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: mnemozina86@list.ru

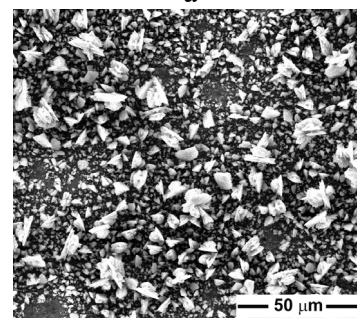
Целью настоящей работы являлось исследование влияния состава электролита цинкования на морфологию поверхности цинковых покрытий и способность приобретения супергидрофобных (СГФ) свойств такими поверхностями. Для этого исследовали цинковые покрытия, полученные как в кислом электролите (г/л): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 250, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 80, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - 40, pH 3,5...4,5, 25°C, 8-10 А/дм²; так и в щелочном (г/л): ZnO - 10, NaOH - 80, $SnCl_4$ - 1 г/л, 50°C, при 1,5 А/дм². В данные электролиты, в том числе, 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 - спиртовым раствором стеариновой кислоты.

Стоит отметить, что попытки осадить композиционное покрытие, обладающее СГФ свойствами, из щелочного электролита с добавлением смеси оксидов не увенчались успехом. Напротив, из кислого электролита удается получить композиционные покрытия, приобретающие после обработки гидрофобизатором СГФ свойства ($\Theta_{cp} = 154,8^\circ$). СГФ свойства такие покрытия сохраняли в камере соляного тумана более 100 ч испытаний.

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 (рис.). Однако и та, и другая структура поверхности обеспечивали СГФ свойства покрытий. Угол смачивания покрытий Zn-фторопласт из щелочного электролита составляет $\Theta_{cp} = 155,1^\circ$, из кислого - $\Theta_{cp} \approx 150^\circ$. 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.



а



б

Рис. Покрытие Zn-фторопласт из кислого (а) и щелочного (б) электролита

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ АММИАКАТНО-ГЛИЦИНАТНЫХ РАСТВОРОВ: РОЛЬ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

Д.В. Бурляев, О.А. Козадеров, А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: dimn0@yandex.ru

Ранее было установлено, что добавка глицина к аммиачно-хлоридному электролиту осаждения при определенных условиях (концентрации солей и pH электролита) способствует улучшению морфологии Zn,Ni сплавных покрытий на основе γ -фазы Ni_2Zn_{11} , повышает выход по току в среднем на 7% и улучшает противокоррозионные свойства, но не меняет механизм электроосаждения, которое протекает в режиме смешанной кинетики [1]. В литературе, посвященной процессам электроосаждения никель-цинковых сплавов, недостаточно изучена роль состава электролита, а также влияние добавки аминокислоты на характеристики синтезируемых покрытий в зависимости от концентрации компонентов раствора [2,3].

Методом линейной вольтамперометрии установлено, что добавка глицина в концентрации 0,08 и 0,30 М к аммиачно-хлоридному электролиту не влияет на механизм электроосаждения: процесс протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. По данным РЭМ была проведена характеристика морфологии поверхности (рис. 1) и методом РСМА определен химический состав сплавов в зависимости от раствора электролита и потенциала осаждения. Кроме того, методом рентгеновской дифракции установлено, что для всех трех растворов покрытия являются гетерофазными и состоят из Zn и γ -фазы Ni_2Zn_{11} . Влияние добавки неоднозначно: добавление глицина приводит к обогащению сплава никелем, но не оказывает существенного влияния на фазовый состав покрытий. Кроме того, наблюдается снижение выхода по току, предположительно, за счет ускорения катодного выделения водорода, однако добавка глицина улучшает декоративные характеристики покрытий.

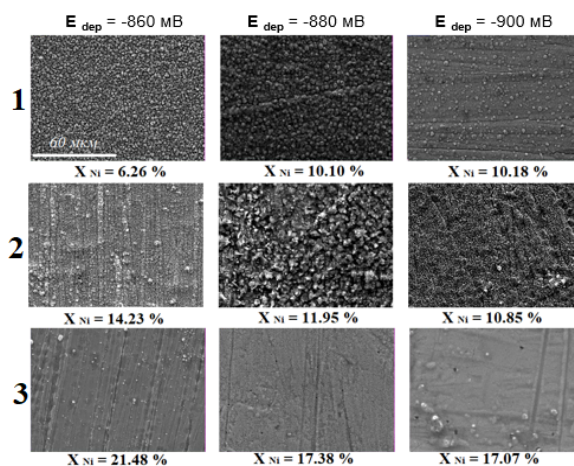


Рис. 1. РЭМ-фотографии поверхностей (x1000) и химический состав (РСМА) Zn,Ni сплавов.

1 - 0.04 М $ZnCl_2$ + 0.08 М $NiCl_2$ + 2 М NH_4Cl

2 - 0.04 М $ZnCl_2$ + 0.08 М $NiCl_2$ + 2 М NH_4Cl + 0.08 М NH_2CH_2COOH

3 - 0.04 М $ZnCl_2$ + 0.08 М $NiCl_2$ + 2 М NH_4Cl + 0.30 М NH_2CH_2COOH

Литература

1. Бурляев Д.В., Козадеров О.А., Тинаева А.Е., Тинаева К.Е // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2020. Т. 56. № 3. - С. 301-308.
2. Maizelis A., Vairachny B. // Journal of Nano- and Electronic Physics, V. 9,N. 5.- 2017.- 7p.
3. Почкина С.Ю. // автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Саратов, 2020. - 20 с.

КАТАФОРЕЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

**Н.А. Гладких, В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.В. Шапагин,
Ю.Б. Макарычев, А.И. Маршаков**

*1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: fuchsia32@bk.ru

Традиционным методом нанесения антикоррозионных покрытий является метод окунания/погружения образца в раствор, содержащий ингибиторную композицию, но самый главный минус данного метода—защитные свойства покрытия варьируются временем выдержки образца в растворе. Альтернативным методом получения более качественного покрытия, является методом электроосаждения: под действием электрического поля заряженные частицы мигрируют и осаждаются на поверхности противоположно заряженного электрода. Электроосаждение бывает либо катодным (катафорезное осаждение), либо анодным (электрофоретическое осаждение). С помощью электроосаждения возможно нанесение водных полимерных дисперсий на металлические подложки изделий любой конфигурации. Преимущества электроосаждения—покрытия/пленки получают более однородными, плотными и обладают высокой адгезионной прочностью по сравнению с покрытиями, получаемыми окунанием.

В настоящей работе, предложена технология формирования защитных пленок на вольфраме и покрытиях на его основе из водной суспензии, содержащей органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации. Посредством катафорезного осаждения (КФО), заключающегося в пропускании постоянного электрического тока через водную суспензию, предварительно подвергшуюся ультразвуковой обработке, в ячейке для КФО происходит осаждение пленки на поверхности вольфрама, а последующая промывка в спирте позволяет избавиться от излишков силоксана. Затем, в течение 30 минут при температуре 120°C пленка формируется на поверхности изделия из вольфрама или покрытий на его основе. КФО используется для ориентирования силоксановых связей к поверхности металла. За счет использования катафорезного осаждения происходит быстрое формирование защитных слоев на поверхности вольфрама и покрытиях на его основе, которые обладают хорошими антикоррозионными свойствами, что делает возможным использовать данный метод нанесения пленки для временной консервации металлических изделий из вольфрама и покрытий на его основе (защиты металлической поверхности от атмосферной коррозии).

Установлены рабочие режимы нанесения пленки на металлическую поверхность вольфрама (оптимальное время катафореза и величина подаваемого тока на изделие из вольфрама), а также были изучены структурные и прочностные свойства полученных покрытий.

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: glukhov.vyacheslav.1995@gmail.com

Супергидрофобные поверхности имеют множество применений: с их помощью можно улавливать капли масла в воде, защищать поверхности от скапливания на них льда и грязи, уменьшать силу трения в трубах и многое другое. Одним из самых перспективных применений является защита от коррозии.

За редким исключением, супергидрофобные покрытия наносят в два этапа. На первом – создают необходимый уровень шероховатости, на втором – наносят тонкий слой гидрофобизатора. Поверхность с необходимой морфологией формировали методом гальваностатической обработки меди в растворе состава: 0,25 М CuSO₄, 0,5 М H₂SO₄. Процесс электроосаждения вначале вели при 0,25 А/см² в течение 50 секунд, т.е. в условиях диффузионных ограничений по ионам меди с образованием осадка в виде дендритных структур, а затем – при 0,01 А/см² в течение 20 секунд, для закрепления рыхлых слоев меди.

Один из самых часто упоминаемый гидрофобизаторов – стеариновая кислота, которая сравнительно недорога и проста в нанесении. В качестве альтернативы ей в данном исследовании использовали 1-доде-

кантиол. 1-Додекантиол наносили двумя способами: выдержка покрытий в течение 15 минут в 10 мМ спиртовом растворе 1-додекантиола и выдержка покрытий в течение 72 часов в парах 1-додекантиола. Для сравнения также испытывали образцы покрытий, выдержанных в течение 15 минут в 10 мМ спиртовом растворе стеариновой кислоты.

Углы смачивания у покрытий, обработанных 1-додекантиолом, получились близкие к 157°±3 (в парах) и 155°±4 (спиртовой раствор); для сравнения после обработки спиртовым раствором стеариновой кислоты – 162±2°. Полученные покрытия были испытаны в камере соляного тумана (рис.). Несмотря на относительно высокие исходные углы смачивания, первые очаги коррозии появились на образцах, обработанных стеариновой кислотой, а спустя 43 часа это покрытие разрушилось. Образцы, обработанные спиртовым раствором 1-додекантиола, выдержали испытание в камере соляного тумана около 80 часов, а обработанные в парах 1-додекантиола – более 105 часов.

Таким образом, применение 1-додекантиола является перспективным для формирования супергидрофобных покрытий на меди.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

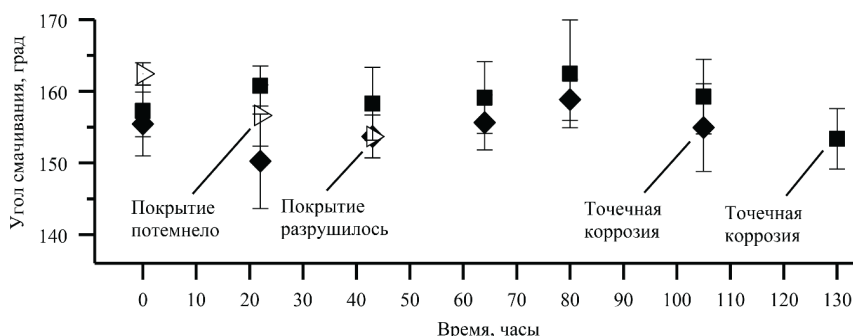


Рис. Испытания в камере соляного тумана. Обработка: ■ додекантиол-1/пары, ◆ додекантиол-1/спирт, ▷ стеариновая кислота/спирт.

ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ НАНОЭЛЕКТРОДОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕМПЛАТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Е.О. Гордеева¹, А.П. Леонтьев¹, И.В. Росляков^{1,2}, К.С. Напольский¹

1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*2 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: elenagordeeva_fnm@mail.ru

Широкое использование микроэлектродов связано с существенным увеличением соотношения сигнал/шум с уменьшением радиуса электрода, что позволяет понизить предел обнаружения аналита. Дальнейшее уменьшение размера электродов до субмикронного уровня может усилить указанный эффект. Одним из наиболее перспективных способов реализации данной идеи является темплатное электроосаждение металлов. Поверхность наноразмерных электродов может быть модифицирована любым сенсорным материалом традиционными методами. Таким образом, массив нанозлектродов может рассматриваться как универсальная платформа для создания высокоэффективных электрохимических сенсоров. Целью настоящей работы является разработка подходов к получению массива наноразмерных электродов путем темплатного электроосаждения.

В качестве темплата использован анодный оксид алюминия (АОА), полученный в 0,3 М щавелевой кислоты при 40 В и температуре 20 °С. Диаметр пор АОА составил 34 ± 3 нм, расстояние между порами 98 ± 10 нм, толщина 50 ± 1 мкм. В ходе работы получены массивы нанонитей, состоящие из трех сегментов Cu-Au-Cu (рис. 1). Осаждение меди проводили из коммерческого электролита МБ-16 при потенциале $-0,1/-0,2$ В (для нижнего/верхнего сегмента, соответственно) относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас}}$ с предварительным импульсом зарождения. Формирование золотого сегмента (длина 1 – 20 мкм) осуществляли из коммерческого электролита Экомет 04-3Г при потенциале -1 В с предварительным импульсом зарождения. Длину сегментов контролировали кулонометрически.

Подобранные в работе условия осаждения позволяют добиться однородного в пределах 10% фронта роста для каждого из сегментов. Это приводит к равномерному заполнению темплата и формированию сплошного медного слоя на верхней поверхности, который обеспечивает электрический контакт для $\sim 50\%$ нанозлектродов. В работе также показано, что нижний медный сегмент длиной несколько микрон может быть химически вытравлен в смеси пероксида водорода и серной кислоты, что открывает перспективы формирования сенсорного слоя на поверхности золотых наноразмерных электродов заглубленных относительно поверхности темплата. Работа выполнена при поддержке гранта МК-1959.2020.3 (соглашение № 075-15-2020-264).

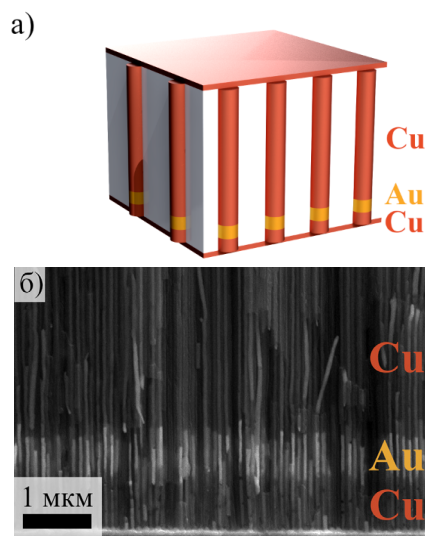


Рис. 1. Схема (а) и РЭМ изображение скола (б) полученного массива

ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А.А. Китык^{1,2}, В.С. Проценко², Ф.И. Данилов²

*1 – Центр разработки современных материалов,
Словацкая академия наук, Братислава, Словакия*

*2 – Украинский государственный химико-технологический университет,
Днепр, Украина*

e-mail: fdanilov77@gmail.com

Электрополирование различных металлов и сплавов широко применяется в современной промышленности для выравнивания микропрофиля поверхности. В соответствии с современными представлениями [1], высококачественное полирование обеспечивается в том случае, когда в приэлектродном слое формируется вязкий слой электролита, содержащий продукты анодного растворения в концентрации, близкой к предельной растворимости. Для реализаций таких условий, как правило, используют высококонцентрированные водные растворы минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2Cr_nO_{3n+1}$ и т.п.), что создает серьезные проблемы, связанные с потенциальным загрязнением окружающей среды, ухудшает условия труда обслуживающего персонала и вызывает ускоренную коррозию оборудования. Альтернативой "традиционным" кислым электролитам полирования могут стать низкотемпературные эвтектические растворители (НЭР, "deep eutectic solvents") [2]. НЭР представляют собой жидкие эвтектические смеси ионной природы, которые легкодоступны и дешевы. Благодаря уникальному сочетанию высоких электропроводности и вязкости НЭР рассматриваются как идеальные электролиты для электрополирования металлов и сплавов [3].

Нами исследовано электрополирование ряда металлов и сплавов (Ni, Al, низкоуглеродистых и легированных сталей, бронз различного типа, сплавов титана, сплавов Cu-Ni) с использованием так называемого ethaline (НЭР, представляющий собой эвтектическую смесь этиленгликоля и хлорида холина [2]).

Эффективное электрохимическое полирование достигается при продолжительности анодной обработки металлов и сплавов в ethaline порядка 20–30 мин. При снижении продолжительности полирования не удается обеспечить удовлетворительное сглаживание микропрофиля поверхности. Более продолжительная анодная обработка приводит к избыточному растворению металла. Электрополирование всех исследованных металлов и сплавов целесообразно проводить при комнатной температуре, так как при повышении температуры из-за снижения вязкости электролита наблюдается ухудшение полирующей способности. Электрополирование различных металлов и сплавов в ethaline следует вести при электродных потенциалах, соответствующих достижению предельного тока растворения, обусловленного солевой пассивацией поверхности. Обнаружено, что электрополирование металлов и сплавов в НЭР приводит не только к сглаживанию поверхности, но и к возрастанию коррозионной стойкости, а, в ряде случаев, и к повышению гидрофобности поверхности.

Литература

1. Landolt D., Chauvy P.-F., Zinger O. // *Electrochim. Acta.* – 2003. Т. 48. – С. 3185.
2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. // *Chem. Rev.* – 2014. V. 114. – P. 11060.
3. Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2008. V. 86. – P. 196.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ

Л.А. Дегтярь¹, А.А. Куц¹, И.Ю. Жукова¹

1 – ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: degtiar@yandex.ru

Для совершенствования процесса электролитического цинкования наиболее перспективны электролиты-коллоиды, а выбор эффективных органических добавок с целью улучшения производительности и эксплуатационных свойств – одна из перспективных задач [1]. С целью разработки электролита для электроосаждения цинкового покрытия за основу взяли сульфатно-аммонийный электролит-коллоид. Для улучшения качества осадков и его функциональных свойств использовалась синтезированная органическая добавка (ОД). Методом математического планирования экстремальных экспериментов Бокса-Уилсона оптимизирован состав электролита. Параметром оптимизации был выбран внешний вид осадков, который оценивался по 10 балльной шкале. Реализована матрица планирования ДФЭ 2^{7-3} , получено адекватное уравнение линейной регрессии следующего вида: $y = 6,125 + 0,875x_1 + 1,375x_2 - 1,875x_4 + 0,875x_5$. Показано, что компоненты электролита (x_1, x_2, x_5) и плотность тока x_4 оказывают значимое влияние на оптимизируемый состав электролита. На основании литературных данных [2] в электролите могут образовываться коллоидные частицы, мицеллы которых имеют вид: $\{m[Zn(OH)_2] \cdot nZn^{2+} \cdot 2(n-x)OH\} 2xOH^-$, $\{m[Zn(OH)_2] \cdot nZn^{2+} \cdot 2(n-x)Cl\} 2xCl^-$.

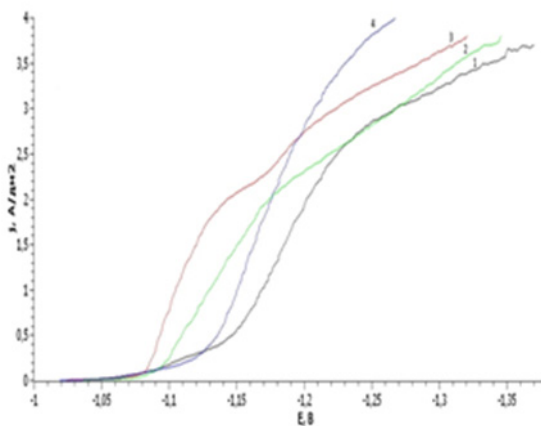


Рис. Потенциодинамические зависимости, полученные при $V = 1$ мВ/с в электролите состава (г/л): $ZnSO_4$ 100, NH_4Cl – 150, pH-5.8, ОД: 0; 0,5; 1; 1,5.

В электролите оптимального состава (рисунок) имеем максимальное возрастание предельного тока, что объясняется созданием наиболее благоприятных условий для формирования качественных осадков. ОД выступает в роли стабилизаторов коллоидной фазы. Снижение поляризации в электролитах с ОД косвенным образом показывает возможность создания эффективной подвижной системы пор у катода, а значит, и наиболее эффективного перемешивания приэлектродного слоя.

Литература

1. Дегтярь Л.А., Пуртинов Б.В., Жукова И.Ю., Мишуров В.И. // Ресурсосбережение и адаптивность в технологиях возделывания сельскохозяйственных культур и переработки продукции растениеводства. Материалы международной научно-практической конференции. – 2018. – С. 313-315.
2. Селиванов В.Н., Бобрикова И.Г., Молчанов С.В., Шестак С.Г. // Журнал Электрохимия. – 1997. Т. 33. № 2. – С. 179.

СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P И Ni-W-P

А.Б. Дровосек

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

e-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Одним из способов улучшения коррозионно-защитных характеристик химико-каталитических покрытий никель-фосфор является их легирование вольфрамом с получением тройного сплава Ni-W-P. В данной работе было проведено сравнительное исследование таких коррозионно-защитных характеристик, как пористость, стойкость в атмосфере соляного тумана и анодная электрохимическая активность химико-каталитических покрытий Ni-P и Ni-W-P.

Составы растворов для химико-каталитического осаждения покрытий (г/л):

Ni-P: NiSO₄·7H₂O – 25; CH₃COONa·3H₂O – 10; глицин – 15; NaH₂PO₂·H₂O – 30; PbS – 2 ppm; pH 5,5 (NaOH); t = 90 °C.

Ni-W-P: NiSO₄·7H₂O – 14; Na₂WO₄·2H₂O – 8,25...41,25; глицин – 15; яблочная кислота – 3,38...16,88; NaH₂PO₂·H₂O – 31,8; PbCl₂ – 2 ppm; pH 7,0 (NaOH); t = 90 °C.

Исследование пористости покрытий методом наложения фильтровальной бумаги показало, что покрытие Ni-P и покрытие Ni-W-P с наименьшим исследованным содержанием вольфрама (1,4 ат.%) имеют примерно одинаковую пористость, которая составляет 18-20 пор/см². Пористость покрытия Ni-W-P с содержанием вольфрама 2,3 ат.% примерно на порядок ниже - всего 2 поры/см². Самую же низкую пористость (менее 1 поры/см²) продемонстрировали покрытия Ni-W-P с содержанием вольфрама 2,7-3,3 ат.%. Таким образом, сплавы Ni-W-P с содержанием вольфрама от 2,3 до 3,3 ат.% имеют в 10 – 20 раз меньшую пористость, чем покрытие Ni-P.

Вероятно, низкая пористость покрытий Ni-W-P обусловила их лучшую стойкость в атмосфере соляного тумана по сравнению с покрытием Ni-P, о чем можно судить по меньшей степени поражения очагами коррозии стального образца с покрытием Ni-W-P (рисунок).



Ni-P



Ni-W-P

Рисунок. Стальные образцы с покрытиями Ni-P и Ni-W-P после выдержки в камере соляного тумана в течение 35 часов.

Покрытия Ni-P и Ni-W-P проявляют более высокую активность при анодном растворении в серной кислоте по сравнению с чистым никелем, что связано, по-видимому, с наличием в химико-каталитических покрытиях от 10 до 15 ат.% фосфора, проявляющего свойства депассиватора никеля.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНЫХ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЯХ Ni-W-P/W-C, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.Б. Дровосеков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: v.dushik@gmail.com

Особых решений требуют вопросы защиты изделий, работающих в экстремальных условиях, сочетающих факторы разрушающего воздействия коррозионной и механической природы. В числе деталей, подверженных опасности, можно назвать элементы запорной арматуры, пары трения в поршневых и центробежных насосах, форсунки и эжекторы различной конфигурации. В промышленности широко распространены методы нанесения твердых покрытий из различных материалов, включая металлические, керамические и композиционные покрытия. Например, методы порошковой наплавки, электрохимической металлизации, вакуумного напыления и микродугового оксидирования. При всех их многочисленных достоинствах их объединяет одно ограничение - покрытие деталей сложной формы. Метод химического газофазного осаждения, который также активно развивается в последнее время, пригоден для нанесения равномерных покрытий на детали сложной формы, кроме того, позволяет наносить твердые беспористые антикоррозионные покрытия. Однако и этот метод имеет ряд недостатков: это высокая температура нанесения покрытия, плохая адгезия к сталям и высокая себестоимость нанесения. Мотивацией к данной работе послужила необходимость решения проблем, связанных с адгезией и себестоимостью покрытия. Метод, который широко применяется для обеспечения адгезии — это металлизация металла основы никелем. Для данной работы была выбрана химико-каталитическая технология, поскольку она позволяет наносить никелевые покрытия с высокой адгезией к сталям, на базе двухкомпонентных и многокомпонентных сплавов на изделия сложной формы. Кроме того, при последовательном нанесении слоев покрытия возможен синергетический эффект, связанный с увеличением твердости подслоя при осаждении CVD слоя в диапазоне температур 500-600 °С.

В работе представлены результаты исследования особенностей сопряжения покрытий системы Ni-W-P с различным содержанием вольфрама и фосфора, полученные методом химико-каталитической металлизации, с твердыми покрытиями системы W-C, получаемыми методом химического газофазного осаждения. Выступая в качестве адгезионного подслоя, пленки Ni-W-P продемонстрировали высокие адгезионные характеристики на границах Ст3 - Ni-W-P и Ni-W-P – WC. Показано, что в исходном состоянии покрытия на основе никеля имеют аморфную структуру, которая преобразуется в кристаллическую композиционную в процессе осаждения слоя WC в диапазоне температур 550 – 600 °С, при этом существенно возрастает микротвердость слоя Ni-W-P, что и составляет суть наблюдаемого синергетического эффекта. Комплексное исследование механических свойств многослойных покрытий показывает, что температура 550 °С является наиболее близкой к оптимальному режиму термической обработки всех исследованных в данной работе сплавов Ni-W-P.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА СПЛАВОМ Ni-W

**А.К. Евсеев¹, Н.А. Поляков², И.Н. Мягкова³, А.А. Саприн¹,
А.Б. Дровосеков², И.В. Горончаровская¹, А.К. Шабанов¹,
С.С. Петриков¹**

¹*Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

³*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

e-mail: anatolevseev@gmail.com

Одной из наиболее частых процедур в современной оперативной практике является электрохирургия, основанная на разрушении биологических тканей высокочастотным переменным током (свыше 200 кГц) за счет его преобразования в тепловую энергию. Несмотря на ряд существенных преимуществ электрохирургии, таких как быстрота операции, возможность минимизации оперативного вмешательства лапароскопически или эндоскопически, в процессе эксплуатации происходит налипание тканей, образование нагара и коррозия инструмента, что приводят к снижению эффективности и неблагоприятным явлениям. В связи с этим, в последнее время, весьма актуальным является разработка новых функциональных покрытий электрохирургического инструмента, лишенных отмеченных выше недостатков [1-3].

Сплавы никеля, например, Ni-Cr и Ni-Ti, уже давно нашли свое место для биомедицинского применения. Еще одним из перспективных сплавов, благодаря своей высокой твердости и коррозионной стойкости, является сплав Ni-W, предлагаемый как альтернатива хромовым покрытиям.

В ходе предварительных исследований были показано, что покрытия Ni-W толщиной до 30 мкм обладают более высокими коррозионными характеристиками по сравнению с материалом основы электрохирургического инструмента. Полученные данные могут свидетельствовать о перспективности исследований сплава Ni-W в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента.

Литература

1. Belov SV, Borik MA, Danileiko YuK, et al. Biomed Eng. 2010;44(4):121-124.
2. Ou KL, Chu JS, Hosseinkhani H, et al. Surg Endosc. 2014;28(7):2174-2188.
3. Shen YD, Lin LH, Chiang HJ, et al. Biomed Mater Res B Appl. Biomater. 2016;104(1):96-105.

БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Р.А. Зорин, В.Х. Алешина, Н.С. Григорян

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

e-mail: zorinroman@list.ru

Требования к уменьшению веса и объема современных электронных устройств вызывают необходимость повышения плотности монтажа элементов печатной платы (ПП). Наиболее широко используемым способом размещения в малом объеме большого числа проводников, соединяющих отдельные схемы, является применение многослойных печатных плат. Для обеспечения электрической связи между слоями производится металлизация сквозных отверстий многослойной ПП. Процессы металлизации отверстий являются неотъемлемой частью производства и от качества их выполнения зависит надежность изделий. Получение равномерных по толщине покрытий как в отверстиях, так и на поверхности ПП является одной из важнейших задач при производстве ПП. Для гальванического меднения отверстий высокоточных ПП в настоящее время отечественные производители используют сернокислые электролиты со специальными ингибирующей, выравнивающей и блескообразующей добавками импортного производства.

Настоящее исследование выполнено в рамках разработки отечественного электролита меднения отверстий ПП и посвящено изучению распределения медного покрытия в отверстиях и на поверхности ПП в зависимости от природы блескообразующих добавок. Наиболее объективным методом определения толщины покрытия является определение с помощью металлографических шлифов.

На основании литературных данных [1] за базовый был выбран электролит, содержащий (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60, H_2SO_4 (96 %) 220, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5, NaCl 0,12. Исследован ряд соединений из класса тиолов, органических сульфидов, дисульфидов и сульфоновых кислот. Установлено, что благоприятно на равномерность покрытия влияет блескообразующая добавка из класса сульфоновых кислот, обозначенная нами как Б-1, при ее концентрации в электролите 0,002-0,005 г/л (рис. 1).

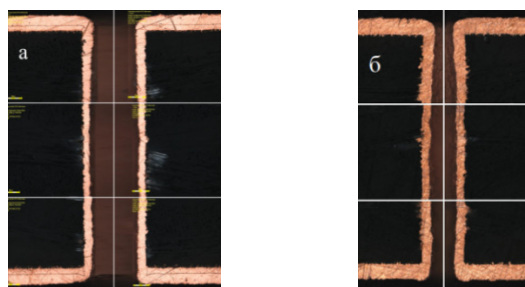


Рис. 1. Фотография (x1069) поперечного шлифа МПП с отверстием Ø 0,2 мм с медным покрытием: а. электролит с добавкой Б-1; б. зарубежный аналог

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

Литература

1. Acidic aqueous composition for electrolytic copper plating: pat. WO 2018/033461 A1. Germany. Заявл. 10.08.2017; опублик. 22.02.2018. 65 p.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВО–КОБАЛЬТ И ОЛОВО–НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

К.А. Камышева, Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля, кобальта и бинарных сплавов Sn-Co и Sn-Ni из комплексных электролитов на основе оксалата аммония.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах $\text{Sn}^{2+}-\text{M}^{2+}-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{NH}_3-\text{F}^--\text{Cl}^--\text{SO}_4^{2-}$ (где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. Начальная концентрация $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, SnSO_4 – от 0 до 20 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 120 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 55 г/л, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 45 г/л, NH_4F – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, NaCl – от 0 до 5 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C.

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Р-30J «Элинс». Покрываются осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп и меди. Анализ структуры покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver 47 Pro (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Phenom Pro X с интегрированной системой энерго-дисперсионного спектрального анализа (EDS) и с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием целевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда.

На основании результатов настоящего исследования и выполненных ранее исследований растворов некоторых карбоновых кислот, аминов, аминокислот, аминокислот и комплексонов нами разработаны комплексные электролиты для нанесения гальванических покрытий Sn-Co и Sn-Ni на стальные и медные изделия. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность осаждаемых сплавов и позволяет получить покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании традиционно используемых безоксалатных электролитов. Использование растворов оксалата аммония для осаждения сплавов олово-кобальт и олово-никель также приводит к увеличению микротвёрдости и коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий за счёт значительного снижения количества пор в структуре электролитического сплава. Кроме того, разработанные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, которая даёт возможность нанесения покрытий на сложнопрофильные изделия.

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ В РАЗВИТИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В.В. Ковалев¹, О.В. Ковалева²

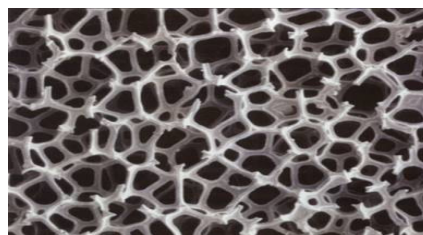
*1 - Институт исследований и инноваций Молдавского государственного
университета, Кишинев, Молдова*

2 - Институт химии Академии наук Молдовы, Кишинев, Молдова

e-mail: victorcovaliov7@gmail.com

Новые решения получения полиметаллических покрытий, и развитие фундаментальных основ теории этих процессов, инициированные в ИФХ РАН в середине 20 века под руководством проф. Горбуновой К.М. и продолженные научной школой проф., чл. корр. РАН Полукарова Ю.М., способствовали широкому развитию этой технологии в различных аспектах ее практического применения.

При исследовании электрохимического выделения водорода на поверхности химико-каталитических покрытий Ni-B, легированных Re, W или Mo, выявлены условия существенного снижения перенапряжения выделения водорода – вплоть до значений, близких к перенапряжению водорода на платинированной платине. Это дало возможность предложить использование новых объемно-пористых проточных 3D-электродов (ОПЭ) и создание на этой основе новых типов электролизеров для водородной энергетики.



Теоретические закономерности их работы ранее были развиты в публикациях Зельдовича и Даниель-Бека, позволивших оценить распределение потенциалов и тока в объеме ОПЭ в топливных элементах. Разность между потенциалами (ΔE) с тыльной и с фронтальной поверхностями электрода: $\Delta E = E_o - E_L = jL \{ 2 - R^{-1} - [\ln(1-R)]^{-1} \} / \omega_{ж} A$, где j – сила тока, А; L – толщина пористого электрода, см; R – степени восстановления электроактивного компонента; $\omega_{ж}$ – электропроводность жидкой фазы; A – габаритная площадь электрода, соответствующая его поперечному сечению, см².

Эти параметры позволяют оценивать ряд условий при проведении электролиза на предельном диффузионном токе. Повышение производительности электрохимического процесса на ОПЭ зависит в большой степени от толщины электрода, допустимая толщина которого определяется уравнением: $L < (E_M - E_H) / nRc mR \{ 1 - R^{-1} - [\ln(1-R)]^{-1} \}$, где E_M и E_H – потенциалы начала выделения водорода и металла, соответственно.

Эффективность работы таких электродов определяется распределением поляризации по их толщине, причем, внутри электрода имеется зона с минимальной поляризацией, в то время как участками с максимальной поляризацией могут быть тыльная или фронтальная сторона ОПЭ. На этот процесс оказывает существенное влияние соотношение электропроводностей материала электрода (ω_T) и электролита ($\omega_{ж}$).

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ НА СОСТАВ ПОКРЫТИЙ Ni-P, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ НИКЕЛИРОВАНИЕМ

Г.М. Мухаметова¹, Е.Г. Винокуров^{1,2}, В.Д. Скопинцев³

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

³*Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, Москва, Россия*

e-mail: vin-62@mail.ru

Свойства и структура покрытий Ni-P зависят от содержания фосфора: сплавы с низким содержанием фосфора (1-5 %) характеризуются высокой твердостью, содержащие высокую концентрацию фосфора (10-12 %) обеспечивают высокую стойкость к коррозии, повышенное сопротивление усталости [1-3]. На концентрацию фосфора влияют разные факторы: концентрации восстановителя, ионов никеля и лиганда, температура, pH раствора и др.

В данной работе исследовалось влияние лигандного окружения комплексов никеля на состав и качество покрытий Ni-P, полученных при химическом никелировании при комнатной температуре и pH 8,5. Концентрацию лиганда подбирали таким образом, чтобы происходило заполнение внутренней координационной сферы комплексного соединения (КС).

Была построена математическая модель, описывающая влияние дентатности, заряда и устойчивости КС на состав покрытий. Согласно полученной модели вида $w_p = 16,522 - 6,562 \cdot X_2 - 3,238 \cdot X_3$ (где величина X_2 это значение зарядового числа, X_3 – значение константы устойчивости комплекса), влияние на концентрацию фосфора в покрытии должны оказывать значения заряда и устойчивости КС. Дентатность лиганда, как оказалось, не влияет на содержание фосфора в покрытии.

Установлено, что среди лигандов аммиак-пирофосфат натрия-аминоуксусная кислота-цитрат натрия-моноэтаноламин (МЭА) наименьшее содержание фосфора оказалось при добавлении аммиака, МЭА и глицина и составило 2,97, 2,49 и 3,21 %. Однако покрытие, полученное из растворов, содержащих аммиак, было подвержено сильному растрескиванию. Наибольшая концентрация фосфора в покрытии наблюдалась при добавлении пирофосфат-ионов и составила 17,52 %. Таким образом, для получения покрытий с низким содержанием фосфора необходимо использовать такие комплексообразующие агенты как глицин, МЭА, аммиак, т.е. образующие с ионами никеля положительно заряженные комплексы с высокими константами устойчивости.

Литература

1. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review. *J. Alloy. Compd.* – 2013. – P. 571.
2. Zhang Y. Z., Yao M. Studies of Electroless Nickel Deposits with Low Phosphorus Content. *Transactions of the IMF.* – 1999. – V. 77. – N. 2. – P. 78–83. doi:10.1080/00202967.1999.11871252
3. Keong K.G., Sha W., Malinov S. Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing. *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 168. – P. 263–274.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ДОБАВКАМИ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Е.Н. Наркевич, Н.А. Поляков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: angel-kateg@yandex.ru

В современной практике при получении гальванических покрытий, в электролиты вводят небольшие количества различных добавок, улучшающих качество и функциональные свойства покрытий. Ранее нами было показано, что добавки пиридинкарбонновых кислот в сернокислый электролит никелирования существенно влияют на морфологию и внутренние напряжения осадков никеля. В работе исследовали влияние добавок на кинетику электроосаждения никеля.

Для электроосаждения никелевых покрытий использовали электролиты на основе электролита Уоттса. Сернокислый электролит никелирования включал в себя (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 280, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60, H_3BO_3 – 40. В электролит вводились пиридинкарбонновые кислоты, а именно изоникотиновая (ИНК), никотиновая (НК) и пиколиновая (ПК). Концентрация этих кислот составила 0,25...1,5 г/л для ИНК и НК, и 3...5 г/л для ПК.

Снятие катодных поляризационных кривых проводили в потенциодинамическом режиме с разверткой потенциала 5 мВ/с.

На рисунке показана зависимость плотности тока от потенциала при различных концентрациях введенных добавок. Согласно данным поляризационных измерений при введении добавок в электролит Уоттса наблюдается как сдвиг суммарной катодной поляризационной кривой в область более отрицательных значений потенциалов, так и увеличение поляризуемости процесса. При этом существенное увеличение поляризации процесса электроосаждения никеля наблюдается уже при сравнительно малых концентрациях добавки. Увеличение поляризуемости процесса, в свою очередь, положительно сказывается на равномерности распределения металла по поверхности электрода.

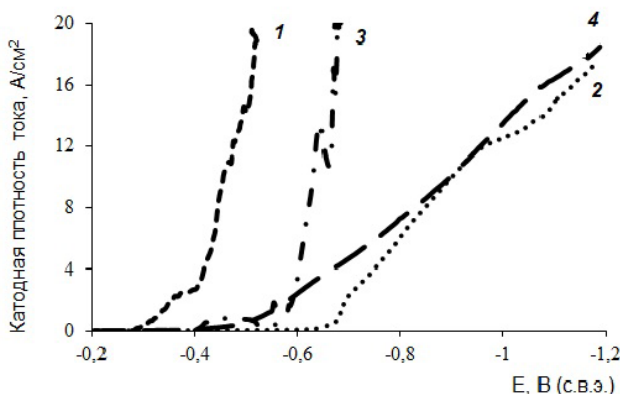


Рис. Потенциодинамические поляризационные кривые электроосаждения никеля из электролита Уоттса с пиридинкарбонновыми кислотами: 1 – без добавок; 2 – 0,5 г/л ИНК; 3 – 1,0 г/л НК; 4 – 3 г/л ПК. Развертка потенциала 5 мВ/с

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ И МИКРОВОЫРАВНИВАНИЕ ПРОФИЛЯ ОСАДКА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ Co-W

А.И. Дикусар, Ж.И. Бобанова, В.И. Петренко

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

e-mail: v_petrenko@phys.asm.md

В настоящее время большое внимание уделяется изучению соосаждения сплавов металлов группы железа с вольфрамом, в частности, сплавов Co-W. Эти сплавы обладают специфическими свойствами, которые позволяют их использовать как альтернативу хромовым покрытиям, а также как термо-, износ- и абразивостойких, коррозионностойких и магнитомягкие материалы. Для тонких покрытий и в ряде функциональных применений большое значение имеет величина шероховатости. В работе исследовали условия формирования шероховатости Co-W покрытий из цитратных и глюконатных электролитов.

Исследования формирования шероховатости Co-W покрытий при различных режимах показали ее последовательный рост с увеличением толщины осадка. Применение органических добавок в электролите значительно снижает шероховатость вплоть до уровня близкого к величине исходной шероховатости подложки. ПАВ повышает дисперсность Co-W покрытий и переходу их от кристаллического ультрадисперсного состояния к аморфному. Применение таких добавок, в частности бутиндиола, может обеспечивать более высокие значения микротвердости покрытия, что улучшает их функциональность [1].

Особенности формирования шероховатости и микрораспределение покрытия из таких сплавов исследовали на образцах с повторяющимся пологим синусоидальным профилем (при высоте выступов ~ 10 мкм и шаге ~ 50 мкм). Выравнивающую способность электролитов $P = -\frac{a}{2\pi d_{cp}} \ln \frac{H_t}{H_0}$, (d_{cp} - средняя толщина осадка, H_0 - начальная высота выступа, H_t - текущая высота выступа), оценивали по результатам профилографических измерений. Изучали влияние режимов и состава цитратных и глюконатных электролитов. Морфологию и химический состав на различных участках исследовали с помощью СЭМ с интегрированной системой EDX для определения элементного состава.

Независимо от режимов и состава электролита с увеличением толщины покрытия из сплава Co-W происходит значительное увеличение высоты профиля, а выравнивание наблюдается только при достаточно толстых покрытиях (до 80-100 мкм), когда $P > 0$. В отличие от этого выравнивающая способность при осаждении никеля $P=0,35$ уже при толщине ~ 30 мкм. Низкая выравнивающая способность электролитов обусловлена преимущественным осаждением на выступах профиля. Неравномерное микрораспределение обусловлено значительными диффузионными ограничениями скорости осаждения сплава на разных участках профиля (даже при достаточно малой высоте выступов) вследствие образования сложных многоядерных комплексов с высокой молекулярной массой и большой вязкости раствора. Ограничения диффузии могут иметь значение, как для сплавообразующего металла, так и для любых других компонентов раствора, скорость диффузии которых к катоду может влиять на кинетику процесса электроосаждения.

Работа выполнена при поддержке Национального проекта Молдовы (№ 15.817.02.05.A) и европейского проекта HORIZON 2020 Smartelectrodes (778357).

Литература

1. Zh. I. Bobanova, V. I. Petrenko, et al / Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2011 Vol. 47, No. 6, pp. 493-503

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ВОЛЬФРАМОМ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГЛЮКОНАТНОГО РАСТВОРА

Ж.И. Бобанова, В.И. Петренко, Д.М. Кройтору

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

e-mail: v.petrenko@phys.asm.md

Электролитические сплавы металлов группы железа и вольфрама обладают особыми физико-механическими свойствами. Оценка различных функциональных свойств бинарных и тройных сплавов, образованных этими металлами, позволяет расширить возможности их практического применения.

Исследовано влияние условий электролиза на структуру, механические характеристики сплавов с высокой износо- и коррозионной стойкостью, сопоставимой с хромовыми покрытиями, нанесенными из экологически безопасных глюконатных электролитов. Максимальные скорости осаждения, концентрации W в покрытии, микротвердость и низкие коэффициенты трения достигаются при pH электролита 6-7.

Среднее содержание W в сплавах Fe-W, осажденных при $i_c = 2-5$ А/дм², составляло 20 ат.%. Содержание W в сплаве Co-W зависит от pH электролита, максимум - 23 ат.% достигается при pH 6-7. При добавлении сульфата железа в глюконатный электролит получают сплавы Co-Fe-W с содержанием W - 10-20 ат.%, в зависимости от концентрации FeSO₄. С увеличением концентрации FeSO₄ с 4 до 7 г/л увеличивается количество железа в покрытиях с 13 ат.% до 30 ат.%. Оптимальное содержание W - 20 ат.% в сплаве было получено при $i_c = 5$ А/дм² и концентрации FeSO₄ = 4 г/л.

Условия электролиза, способ приготовления электролита, определяющие характер образования комплексов в объеме электролита и состав наплавленного сплава, влияют на выход по току (ВТ). При $i_c = 2$ А/дм² ВТ для сплавов Co-W, Fe-W и Co-Fe-W составлял соответственно 75%, 80% и 90%. В диапазоне $i_c = 2-7$ А/дм² ВТ снижается с 90% до 65% для первых двух сплавов и остается неизменным для сплава Co-Fe-W.

Твердость сплавов Fe-W и Co-W с содержанием 20 ат.% W близка к твердости хромового покрытия. Твердость сплавов Fe-W была выше, чем у сплавов Co-W. При $i_c = 1$ А/дм² микротвердость сплава Co-W - 870 кг/мм². При $i_c = 3$ А/дм² микротвердость сплава Fe-W составила 950 кг/мм². Твердость сплава Co-Fe-W с содержанием железа 30 ат.% увеличилась до 650 кг/мм².

Покрытия испытывали на износ в условиях трения со смазкой. При твердости сплавов, близкой к твердости хрома, их стойкость была ниже. Коэффициент трения для Co-Fe-W и Fe-W был выше, чем для сплава Co-W в тех же условиях. Коэффициент трения сплавов Co-W, Fe-W и Co-Fe-W составил - 0,07, 0,09 и 0,11 соответственно. После испытания микротвердость сплавов Co-W и Co-Fe-W, осажденных при $i_c = 1$ А/дм², была выше, но у сплава Fe-W меньше по сравнению с микротвердостью этих сплавов до испытания. Изменение коэффициентов трения и микротвердости после износа может быть вызвана изменением структуры оксидов, образующихся на поверхности сплава.

Шероховатость поверхности Fe-содержащих сплавов не зависела от плотности тока, а шероховатость сплава Co-W изменилась до двух раз с ярко выраженным минимумом при $i_c = 2$ А/дм².

Финансовая поддержка работы - в рамках Национального проекта Молдовы (№ 15.817.02.05.A) и европейского проекта HORIZON 2020 Smartelectrodes (778357).

БЕСЦИАНИДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ СТАЛИ, ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ

**О.И. Бардина, Н.С. Григорян, А.Н. Серов, А.С. Писарев,
Т.А. Ваграмян, А.А. Абрашов**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

e-mail: bardinaoi@yandex.ru

Медные электролитические покрытия широко применяются в качестве промежуточного слоя перед никелированием и хромированием изделий из стали, цинка, алюминия и их сплавов. Широкий практический интерес к медным покрытиям обусловлен такими свойствами меди, как высокая электропроводность и пластичность. Кроме того, они улучшают паяемость, свинчиваемость поверхности, а также защищают стальные изделия от цементации [1].

Известно, что меднение изделий из указанных материалов в кислых электролитах невозможно из-за контактного восстановления меди, слой которой не позволяет обеспечить сцепление последующих гальванических слоёв с основой. Для непосредственного меднения стальных, оцинкованных и алюминиевых поверхностей чаще всего используют щелочные цианидные электролиты. Их основным недостатком является токсичность, требующая соблюдения жестких мер безопасности и охраны труда, и связанные с этим экономические затраты.

Возможной заменой цианидным электролитам могут служить растворы, содержащие в качестве комплексообразующего агента фосфорорганические кислоты. Согласно литературным данным, фосфорорганические кислоты образуют с медью прочные комплексы, константы устойчивости которых могут достигать значений 10^{15} . Это дает возможность использовать электролиты на основе фосфорорганических соединений меди для осаждения медных покрытий на более электроотрицательных по сравнению с медью металлах и сплавах [2,3].

В настоящей работе исследована зависимость бестоковых потенциалов медного электрода от соотношения содержания ионов меди и фосфорорганического лиганда в растворе. Подобрано оптимальное соотношение, позволяющее сблизить стационарные потенциалы меди и покрываемых материалов (стали, цинка и алюминия).

Исследования позволили определить рабочие диапазоны технологических параметров процесса: кислотности, плотности тока, температуры, в которых осаждаются прочно сцепленные с основой качественные медные покрытия на поверхности стали, а также цинковых и алюминиевых сплавов.

Литература

1. Dini J.W., Snyder D.D. // Modern electroplating. 2010. P. 33-62.
2. Ratajewicz Z., Saneluta C. // Plating and surface finishing. 1999. Vol. 86. No 7. P. 50-52.
3. Martell A.E., Smith R.M. // Critical stability constants. 1977. Vol. 3. P. 175-180.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III)

**Н.А. Поляков¹, И.Г. Ботрякова¹, В.Г. Глухов¹, И.В. Малий²,
А.В. Афанасьева², В.С. Майорова²**

*1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

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

e-mail: grottopna@mail.ru

В работе представлен обзор имеющихся данных об износостойкости, защитно-декоративных и других функциональных свойствах композиционных электрохимических покрытий из растворов на основе соединений Cr(III). Отдельное внимание уделено взаимосвязи особенностей кинетики электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений и свойств образующихся покрытий. Показана возможность получения хромовых композиционных покрытий из растворов Cr(III) с широким кругом функциональных свойств.

Известно, что получение композиционных покрытий из электролитов на основе Cr(VI) затруднено из-за формирования в процессе электроосаждения на поверхности катода пленки из продуктов промежуточного восстановления ионов хрома, являющейся структурно-механическим барьером для соосаждения частиц второй фазы с хромом. Альтернативой высокотоксичным электролитам хромирования на основе Cr(VI) являются электролиты хромирования на основе Cr(III). Причем согласно литературным данным при электролизе растворов Cr(III) на поверхности катода образование «катодной» пленки также возможно, но, по-видимому, толщина этой пленки меньше в сравнении с пленками, формируемыми при электроосаждении хрома из растворов Cr(VI), что может способствовать включению частиц второй фазы в покрытие.

Электролиты хромирования на основе Cr(III) позволяют получать сравнительно высоконаполненные композиционные покрытия. В [1] обсуждались факторы, влияющие на формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов. Что касается функциональных свойств хромовых покрытий, то введение нанодисперсных частиц SiC, Al₂O₃, SiO₂, nanoалмазов в такие растворы позволяет существенно повысить износостойкость и микротвердость осадков хрома. Например, при концентрации nanoалмазов в растворе в количестве 1-2 г/л их содержание в хромовом покрытии достигает 10-20 ат.%, а микротвердость композиционных покрытий достигает 15-20 ГПа.

Добавки таких проводящих и полупроводящих наночастиц, как нитриды Nb и Ta и SiC в количестве 5-40 г/л приводят к формированию осадков, обладающих необходимой шероховатостью для последующей гидрофобизации, например в спиртовом растворе 10мМ стеариновой кислоты, и получения супергидрофобных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Поляков Н.А. // Электрохимия. – 2016. Т. 52. № 9. – С. 963-979.

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ НОВОГО ТИПА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

К. Р. Таранцева¹, М. И. Яхкинд¹, А. К. Мишра²

1 – Пензенский государственный технологический университет, Пенза, Россия

2 – Университет Южной Африки, Йоханнесбург, Южная Африка

e-mail: krtar2018@bk.ru

До последнего времени как в протонпроводящих так и щелочных топливных элементах, в качестве катодных и анодных катализаторов применяются благородные металлы и сплавы на их основе, что ограничивает их широкое промышленное применение. В то же время известно, что в щелочном электролите энергетический барьер на пути кислородной реакции снижен по сравнению с протонпроводящим электролитом [1]. Это расширяет область возможных каталитических систем.

Ранее авторами были предложены щелочные безмембранные топливные элементы на водно-спиртовой основе $\text{EtOH} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, в которых роль мембраны выполняет граница раздела фаз, образующаяся в результате расслоения исходной смеси при добавлении в нее отдельных солей. В результате предварительного анализа электрохимических потенциалов и химического сопротивления материалов в исследуемых средах был определен ряд материалов для электродов [2,3].

Исследования показали, что для всех испытанных анодных катализаторов (титановый электрод с оксидно-рутениевым покрытием, платинированный титановый электрод, активированный уголь, сталь 12X18H9T) э.д.с в системе составляла от 0,65 В до 0,87 В. В качестве катодного катализатора хорошо зарекомендовала себя сталь 10, э.д.с составляла 0,7-0,8 В, что характерно для спиртовых топливных элементов. Предельная плотность тока в системе связана с диффузионными ограничениями процесса, т.е. медленной доставкой кислорода через диффузионный слой и трудно растворимую пленку на поверхности растворяющегося металла. Для увеличения плотности тока в системе необходимо уменьшить толщину пограничного диффузионного слоя на поверхности электрода за счет вынужденной конвекции, и исключить возможность образования на нем труднорастворимых пленок и осадков [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-58-60002.

Литература

1. Тарасевич М.Р., Давыдова Е.С. Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом // Электрохимия. - 2016. Т.52. №3. _С.227.
2. Tarantseva K., Yakhind M. Two-layer immiscible methanol/ethanol-electrolyte-water systems for fuel cells // Second Edition of the International Conference on Innovative Applied Energy IAPE '20. ISBN:-978-1-912532-18-6
3. Tarantseva K. et al. Systems of two immiscible liquids for a new type of membraneless fuel cells using renewable fuel //E3S Web Con., 161 (2020) 01062 <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016101062>
4. Tarantseva K., Yakhind M. et al. Selection of electrode materials for membrane less fuel cells based on immiscible liquids // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 883 (2020) 012136 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/883/1/012136>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Г.К. Татосян, А.Р. Сагадиева, Ю.В. Коршак

1 – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

e-mail: gerych@muctr.ru

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как: электропроводность, высокая атмосферостойкость, высокие механические свойства и способность к формированию пленок полианилин является востребованным материалом в различных областях промышленности и науки [1,2]. Эти свойства позволяют создавать антистатические коррозионные пленки, которые обладают экранирующей способностью. Антикоррозионное действие полианилина можно объяснить наличием высокого окислительно-восстановительного потенциала, который приближается к благородным металлам. [1]

Настоящая работа посвящена исследованию процесса нанесения осаждения электропроводящих полимерных покрытий на сплаве АМг6.

В качестве объекта исследования был выбран полианилин. Полианилин наносился на сплав АМг6 электрохимическим методом из электролита следующего состава: дистиллированная вода, анилин, серная кислота, концентрированная. Оптимальное соотношение состава мономер: кислота - составило 1 : 1,66, при плотности тока 2,5-3 А/дм².

В ходе экспериментов электрохимическим способом было получено полианилиновое на поверхности алюминиевого сплава АМг6. Данные покрытия формируются в процессе электрохимической полимеризации из данного электролита. Для сравнения были взяты электролиты на основе соляной и азотной кислот. Как показали результаты, из азотнокислого и сернокислого электролита полимерные покрытия не образуются, так как процесс нанесения покрытия является анодным, следовательно, на аноде выделяется чистая кислота. Азотная и соляная более коррозионно-активны по отношению к алюминию, чем серная кислота.

Установлена оптимальная плотность тока для формирования и нанесения полимерных покрытий на сплав АМг6, которая составляет 2,5-3 А/дм².

Защитную способность покрытия определяли экспресс методом с применением реактива Акимова. Установлено, что время до появления коррозии на сплаве АМг6 с полимерным покрытием составляет более 24 ч, для сравнения время до появления коррозии на чистом алюминиевом сплаве составило 5 с. Показано, что по истечении трех месяцев полианилиновое покрытие не теряет свои антикоррозионные свойства и имеет хорошую защитную способность.

Адгезия полимерных покрытий с металлическим образцом определена методом поперечных насечек с помощью тестера адгезии. Установлено, что покрытие, обладает хорошей адгезией – класс 0 по стандарту ASTM D3359.

Литература

1. Wessling B. // Materials and Corrosion. 1996. Vol. 47. P. 439 – 445.
2. Лукачева Л. В., Карпачева Г. П., Карякин А. А. // тез. докл. «Сенсор 2000», СПб.: 2000. 133 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ

А.В. Фролов, А.З. Янгуразова, С.Ю. Киреев

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», Пенза, Россия

e-mail: Sergey58_79@mail.ru

Гальванические покрытия никелем и цинком нашли широкое применение, придавая изделиям защитные и декоративные свойства. Исследования по поиску оптимального состава соответствующих электролитов, условий проведения электролиза, режима питания гальванических ванн являются актуальными на сегодняшний день [1].

Перспективными электролитами, на замену классическим, являются цинкатоный электролит для получения цинковых покрытий и ацетатно-хлоридный - для никелевых. Для исследования влияния основных параметров импульсного гальваностатического режима электролиза, таких как частота импульсов (рис. 1), скважность (рис. 2), катодная плотность тока (рис. 3), были приготовлены оптимальные по составу электролиты, обеспечивающие высокую рассеивающую способность и выход по току металла, при прочих равных условиях: электролит цинкования: оксид цинка 0,15 моль/л, гидроксид натрия 3 моль/л, блескообразователь ЭКОМЕТ Ц1 - 2 мл/л [2], электролит никелирования: ацетат никеля 0,75 моль/л, хлорид никеля 0,125 моль/л, pH 4,5 [3].

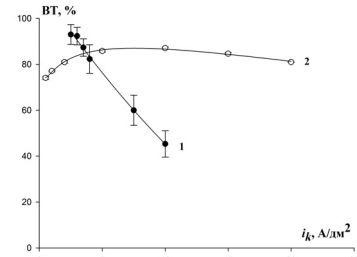
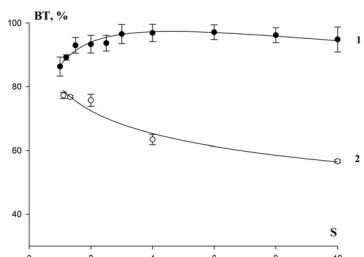
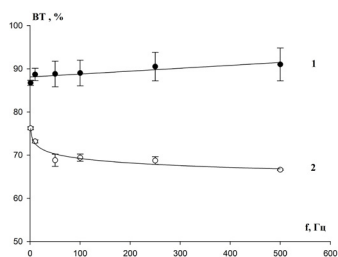


Рис.1. Зависимость выхода по току от частоты импульсов. 1 - цинк, 2 - никель.

Рис.2. Зависимость выхода по току от скважности. 1 - цинк, 2 - никель.

Рис.3. Зависимость выхода по току от плотности тока. 1 - цинк, 2 - никель.

Установлены следующие оптимальные режимы для получения светлых полублестящих покрытий из указанных электролитов: для покрытий цинком: импульс 5 мс; скважность 2; катодная плотность тока в импульсе 2-5 А/дм²; скорость осаждения 15-25 мкм/ч, для покрытий никелем: импульс 5 мс; скважность 2; катодная плотность тока в импульсе 5-20 А/дм²; скорость осаждения 20-100 мкм/ч.

Литература

1. Киреев, С. Ю. О влиянии переменного тока на процессы электроосаждения покрытий металлами и сплавами / С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева, Ю. П. Перельгин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. - 2017. - № 2 (18). - С. 22-29.
2. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология. - М.: Глобус, - 2008. - 252 с.
3. 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.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

**Н.А. Хазанов, М.Д. Солонин, Н.С. Григорян, Н.А. Аснис,
Т.А. Ваграмян**

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

e-mail: khazanovk@mail.ru

В современной химической промышленности всё чаще используют катализаторы с носителем из высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ). Данный тип носителя имеет равномерную пористую структуру на керамической или металлической основе[1].

Из литературы известно, что у керамических ВПЯМ высокая удельная площадь поверхности свойственная материалам, из которых их изготавливают, таких как оксид алюминия или алюмосиликаты, чем металлические ВПЯМ не обладают в такой степени. Однако, у них же, в отличие от металлических ВПЯМ, высокая чувствительность к термоударам и низкая теплоёмкость, что ограничивает сферу применения данных типов носителей [2].

С целью увеличения области применения данных структур в качестве носителей катализаторов, можно объединить преимущества металлических и керамических ВПЯМ.

Данные ВПЯМ могут быть получены методом прямой металлизации вспененного полимера, например, пенополиуретана (ППУ), с последующим обжигом для удаления полимерного каркаса и формированием каталитически активного оксидного слоя на поверхности металла.

Объектом исследования в данной работе являлся никелевый высокопористый ячеистый материал с добавкой оксида алюминия или диоксида титана. Оксиды в поверхностном слое выступают в качестве центров кристаллизации для дальнейшего спекания на готовой матрице частиц данных оксидов. Такой метод обработки позволит увеличить удельную поверхность катализатора и обеспечить лучшую адгезию.

Для исследования процесса никелирования перед осаждением на основу из ППУ необходимо предварительно подобрать электролит и концентрацию дисперсной фазы. В качестве промежуточных объектов использовались латунные и никелевые плоские образцы.

Литература

1. Сумченко А. С., Букин А. Н, и др.// Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода. – 2010, с.133-139
2. Каталитический элемент: пат. RU 2417840 Рос. Федерация № 2009139305/04, заяв. 26.10.2009 опуб. 10.05.2011

ИНГИБИРУЮЩИЕ И ВЫРАВНИВАЮЩИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

А.А. Хисамутдинова, В.Х. Алешина, Н.С. Григорян

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

e-mail: hisamutdinova97@gmail.com

Одной из наиболее сложных в исполнении в производстве многослойных печатных плат (МПП) является стадия металлизации сквозных отверстий, которые служат средством соединения токопроводящих дорожек, расположенных на разных уровнях многослойной платы. Металлизация отверстий осуществляется в три этапа: химическое осаждение электропроводящего слоя меди (1-2 мкм), гальваническая затяжка (6-7 мкм), доразвивание осадка до толщин 25-30 мкм электрохимическим способом. Надежность сквозных соединений имеет первостепенное значение для стабильной и надежной работы МПП. Для этого необходимо, чтобы медное покрытие не имело разрывов, было равномерным по толщине в отверстиях и на поверхности плат, в т.ч. отсутствовало избыточное нарастание металла на входе отверстия – так называемый эффект «собачья кость». Толщина меди в отверстиях должна составлять не менее 75-80 % толщины меди на поверхности МПП [1].

Усложнение металлизации сквозных отверстий современных ПП связано с увеличением их класса точности, а, следовательно, уменьшением – диаметра отверстий и аспектного отношения (отношения диаметра к толщине платы). Для получения качественного и равномерного медного покрытия необходимо обеспечить высокую рассеивающую способность (РС) электролита меднения.

Современные электролиты меднения с высокой РС, согласно литературным сведениям, должны содержать ионы Cu^{2+} , H_2SO_4 , Cl^- и в ряде случаев Fe^{2+} или Fe^{3+} , а также нескольких типов функциональных добавок [2]. Их подразделяют на – ингибирующую, выравнивающую и блескообразующую. Данная работа была посвящена изучению влияния ингибирующих и выравнивающих добавок на РС электролита меднения. Для определения значений РС электролита использовалась ячейка Херринга-Блюма.

Экспериментально было установлено, что наиболее подходящим полимером в качестве ингибирующей добавки является полиэтиленгликоль (ПЭГ с $M_w = 4000$ г/моль), а в качестве выравнивающей – добавка из класса полимеров, содержащих аминогруппу, обозначенная нами ПИ. Таким образом, предложен сернокислый электролит меднения, содержащий в г/л: 60 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 220 H_2SO_4 (96 %); 0,12 NaCl ; 0,5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1,0 ПЭГ 4000; 0,002 - 0,015 ПИ, не уступающий зарубежному аналогу по РС.

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

Литература

1. Технология изготовления печатных плат: Л.А. Брусницына, Е.И. Степановских; [науч. ред. В.Ф. Марков]. Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 2015. 200 с.
2. Гамбург. Ю.Д. Гальванические покрытия. Технологии, характеристики, применения: учебно-справочное руководство.–2-е изд., перераб. и доп. М.: Интеллект, 2018. 231 с.

ОСАЖДЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА

**А.В. Храменкова, Д.Н. Арискина, А.И. Изварин, О.А. Финаева,
В.В. Демьян**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск, Россия

e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Разработка методов направленного синтеза новых гибридных материалов на основе оксидов переходных металлов (Mo, Co, Ni, Fe) и водорастворимых полимеров, обладающих высокими каталитическими свойствами, является одним из приоритетных направлений современной науки. При этом предпочтение следует отдать различным электрохимическим методам в связи с простотой их реализации, дешевизной аппаратного оформления и возможностью управления составом и свойствами получаемых покрытий путем изменения режимов электролиза и составов электролита.

Применение переменного асимметричного тока для получения материалов подобного рода открывает большие возможности, ввиду того, что осаждение в заметных количествах молибдена с металлами группы железа является трудной задачей. Несомненным достоинством переменного асимметричного тока при получении покрытий подобного рода является то, что он позволяет управлять структурой и фазовым составом, дает возможность регулировать пористость и толщину оксида, влиять на распределение по глубине веществ, осаждающихся на электродах под действием тока [1] и наносить композиционные оксидные слои на основы разной химической природы и геометрии.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению гибридных материалов на основе оксидных соединений переходных металлов (Co, Ni, Fe, Mo), иммобилизованных в матрицу поливинилпирролидона (ПВП), полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) методом нестационарного электролиза.

Основными компонентами полученных на поверхности стали гибридных материалов по данным рентгенофлуоресцентного микроанализа являются железо, кобальт, никель и молибден. Данные рентгенофазового анализа (РФА) показали, что основными фазами являются оксиды молибдена MoO_3 , MoO_2 , $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, оксид железа (III) Fe_2O_3 , а также сложные оксиды FeMoO_4 , NiMoO_4 , CoMoO_4 , что согласуется с данными элементного анализа. Факт иммобилизации вышеуказанных оксидных соединений в полимерные массивы доказан с помощью ИК спектроскопии.

Проведенные исследования термической устойчивости гибридных материалов показали, что при нагревании в интервале температур 50 - 800°C они сохраняют свою термическую стабильность.

Литература

1. Bespalova Zh.I., Khramenkova A.V.// Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. - 2016. Vol.7. N. 3. P. 433-450.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПУЛЬВЕРИЗАЦИЯ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ПОРОШКОВ Ta В РАСПЛАВАХ KBr-NaBr и KI-NaI

А.А.Чернышев^{1,2}, А.П. Аписаров¹, Ю.П. Зайков^{1,2}

*1 – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

*2 – Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*

e-mail: aac-vp@ihte.uran.ru

Тантал металл обладающий набором уникальных свойств, которых нет у других тугоплавких металлов, таких как пластичность, остеоинтеграция, биосовместимость, химическая и термическая стойкость. Благодаря набору таких свойств тантал получил широкое распространение в различных областях промышленности, таких как микроэлектроника, военная, атомная энергетика, аэрокосмическая и медицинская [1]. Высокая температура плавления и вязкость тантала не позволяют использовать традиционные методы для изготовления сложнопрофилированных изделий. Порошковая металлургия позволяет изготавливать изделия из тантала практически любой формы с минимальными потерями материала в стружку [2]. Развитие технологий порошковой металлургии повышают требования к чистоте, размерам, морфологии и формы порошков. Определяющим фактором применения порошка в порошковой металлургии является сыпучесть, текучесть и насыпная плотность порошка [3]. Порошки, удовлетворяющие требованиям порошковой металлургии могут быть получены методом электрохимической пульверизации с последующей плазменной сферизацией.

В ходе электролиза солевого расплава щелочной металл восстанавливается на катоде в результате электрохимической реакции и растворяется в электролите. Согласно термодинамическому моделированию с использованием пакета прикладных программ HSC 5.11 для систем KBr-NaBr и KI-NaI потенциал выделения натрия более электроположительный, чем калия, следовательно, в ходе электрохимического процесса на катоде будет восстанавливаться преимущественно металлический натрий. Щелочной металл, диффундирующий от катода в объем электролита за счет электродвижущей силы восстанавливает диффундирующие от анода ионы тантала. В ходе химической реакции происходит восстановление тантала в порошкообразной форме.

В процессе восстановления образование твердой фазы происходит на некотором удалении от анода и катода, при этом первично образованные частицы могут выступать в роли центров вторичной кристаллизации. В расплавах с более крупным анионом такие частицы находятся в зоне реакции более длительное время за счет большей растворимости щелочного металла в расплаве своей соли. Однако уточнение механизма восстановления требуют отдельных исследований направленных на определение расположение фронта реакции и глубину проникновения щелочного металла в раствор галогенида тугоплавкого металла.

Литература

1. C. Sungail, A. Abid // Metal Powder Report. – 2018. V. 73. – P. 316.
2. Q. Qin, F. Yang, T. Shi, Z. Guo, H. Sun, P. Li, X. Lu, C. Chen, J. Hao, P. Cao // Adv. Powder Technol. – 2019. V. 30. – P. 1709.
3. G. Gai, Y. Yang, L. Jin, X. Zou, Y. Wu // Powder Technol. – 2008. V. 183. – P. 115.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ КАТОДЕ

**А.А. Чернышев^{1,2}, И.А. Панащенко², Т.Н. Останина², А.Б. Даринцева²,
А.А. Орлова²**

*1 – Институт высокотемпературной электрохимии Уральское отделение
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

*2 – Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия*

e-mail: aac-vp@ihte.uran.ru

Дендритные осадки металлов находят широкое применение в порошковой промышленности в связи с развитием аддитивных технологий. В работе рассмотрен процесс образования рыхлых осадков металлов в гальваностатических условиях на вращающемся барабан-катоде [1]. Для проведения исследований по осаждению меди, цинка и кадмия использовали растворы с концентрацией ионов металла 0,18 моль/л: сульфатный электролит меднения, цинкатный и сернокислый электролиты цинкования, сульфатный и хлоридный электролиты кадмирования. Удаление образующихся катодных отложений с поверхности катода проводили с помощью фторопластового ножа, расположенного перпендикулярно поверхности катода. Для опытов использовали модернизированную установку для вращающегося электрода, ток на рабочий электрод подавали с помощью программируемого источника тока Rigol DP832. Потенциал рабочего электрода регистрировали с шагом по времени 0,02 с с помощью цифрового мультиметра Sanwa PC520M, а ток записывали на мультиметр APPA109N.

Хроновольтамперометрией в исследуемых растворах определяли значения предельной стационарной плотности тока. Для гальваностатического электролиза задавали плотности тока в 3, 5 и 7 раз выше предельной, что соответствовало плотностям тока, А/м²: 780; 1331 и 1851, скорость вращения барабан-катода во всех опытах была постоянной 350 об/мин. Электролиз проводили в течение 1 часа, по окончании опытов осыпавшийся осадок собирали, отмывали, подвергали измельчению в фарфоровой ступке и проводили микрофотографирование полученных порошков с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom Pharos (рисунок).

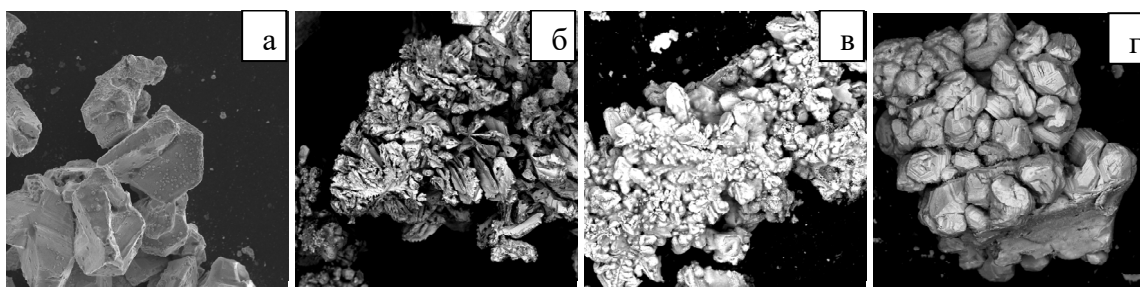


Рис. Микрофотографии дендритных осадков х900: кадмий из хлоридного электролита (а-б) и из сульфатного электролита (г), полученные при плотности тока, А/м² – а – 780; б – 1331; в, г – 1851

Литература

1. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Хохлов С.Л. и др. // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. – 2008. Спецвыпуск – С. 20-23.

СЕКЦИЯ 3

Защита металлов и обработка поверхности

ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т.В. Коняева, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

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

e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике при окрашивании металлических поверхностей в ряде случаев предлагаются наноразмерные керамические оксидно-циркониевые или оксидно-титановые адгезионные покрытия. Преимуществом новых технологий является их технологичность по сравнению с процессами фосфатирования. Растворы для нанесения данных покрытий не нужно нагревать, не требуют такого строгого контроля параметров, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичны.

Разработан процесс нанесения на стальную основу оксидно-титановых конверсионных наноразмерных покрытий, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия. Установлено, что допустимые значения pH раствора находятся в интервале 4,5-5,5 единиц.

С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии определен химический состав покрытий и сделано предположение, что состав защитной пленки состоит из оксидов TiO_2 , FeO и Fe_2O_3 .

Впервые экспериментально подтверждена гипотеза о том, что никель, первым осаждаясь на стальной поверхности в виде металла Ni^0 , создает активные центры, на которых адсорбируются образовавшиеся вследствие гидролиза гексафтортитановой кислоты оксиды титана, которые затем формируют сплошную пленку.

Полученные данные о зависимости толщины покрытия от линейной скорости движения раствора относительно обрабатываемой поверхности косвенно подтверждают, что образование нерастворимых оксидов титана, происходит вследствие защелачивания приповерхностного слоя.

Установлено, что покрытия на стальной основе содержат оксиды только титана IV, а на цинковой и алюминиевой - оксиды титана IV и титана III.

Установлено, что в присутствии в растворе в качестве окислителя соединений шестивалентного молибдена, молибден включается в покрытие в виде оксидов. Выявлено что в нижних слоях покрытия молибден содержится в виде соединения молибдена V и VI, а верхних - только молибдена VI.

Установленные экспериментальные закономерности позволяют сделать выводы о механизме формирования покрытий.

Литература

1. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. // Coatings. – 2020. Vol. 10. № 4. – 328 (P. 1-11).
2. Milosev I.; Frankel G.S. // J. Electrochem. Soc. – 2018. Vol. 165. Вып. 2. – P. C127-C144.
3. Abrashov A.A.; Grigoryan N.S.; Vagramyan T.A.; Kolesnikov A.V. et al. // Glass Ceram. – 2015. Vol. 71. – P. 392-395.

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

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III)

Я.Г. Авдеев, Т.Э. Андреева, А.В. Панова, Ю.И. Кузнецов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

При травлении сталей в растворах HCl и H₂SO₄ в них происходит накопление солей Fe(III) существенно усиливающих агрессивность этих сред по отношению к стали из-за появления в ней дополнительного сильного окислителя. Катионы Fe(III) существенно снижают защитное действие ингибиторов коррозии (ИК), вводимых в травильный раствор, что становится серьезной проблемой при защите сталей. Повысить защитное действие ИК в них можно снизив общую агрессивность среды. Этого можно добиться, используя растворы кислот, генерирующие при диссоциации анионы, связывающие катионы Fe(III) в прочные комплексы, обладающие меньшей окислительной способностью. Этим требованиям наиболее полно соответствует H₃PO₄. Изменений свойств растворов HCl и H₂SO₄, содержащих Fe(III), при введении в них H₃PO₄ оказывается достаточным для того, чтобы применяя ИК, обладающие высоким защитным действием, эффективно замедлять коррозию стали в таких средах. Так в HCl + H₃PO₄ или H₂SO₄ + H₃PO₄, содержащих Fe(III), композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 0,2 М уротропина эффективно тормозит коррозию низкоуглеродистой стали в растворах, содержащих до 60% HCl или H₂SO₄ соответственно [1].

Применение методов потенциометрии и ЦВА [1] для исследования смесей кислот, содержащих Fe(III), позволило установить причины сохранения защитного действия ИК на основе ИФХАН-92 при коррозии сталей. Фосфат ионы связывают катионы Fe(III) в комплексы обладающие меньшей окислительной способностью и менее подвижные по сравнению с комплексами Fe(III), существующими в кислых хлоридных или сульфатных растворах. Добавка H₃PO₄ воздействует на термодинамику системы, снижая ее окислительную способность. Эта добавка меняет также кинетические параметры восстановления катионов Fe(III) на стали, которое протекает в диффузионном режиме. Снижение скорости диффузии катионов Fe(III) замедляет их восстановление. Такого комплексного воздействия достаточно, чтобы смесевой ИК наряду с замедлением восстановления протонов, подавлял восстановление катионов Fe(III). Важную роль играет и сам ИФХАН-92, который обладает способностью формировать на сталях в растворах кислот моно- и полимолекулярные защитные слои химически связанные с поверхностью металла. Введение в такие среды уротропина дополнительно связывает Fe(III) в комплексы, снижая содержание его остаточных незакомплексованных ионов, наиболее агрессивных в отношении металла.

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» (№ государственной регистрации АААА-А18-118121090043-0).

Литература

1. Avdeev Ya.G. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. V. 8. Issue 4, pp. 760-798. doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-4-1.

АДСОРБЦИЯ КИСЛОГО ФУКСИНА НА МЕДИ И СПЛАВЕ МНЖ 5-1 В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: agafonkina@inbox.ru

Промышленная и экономическая доступность синтетических красителей привлекает внимание исследователей-коррозионистов. Из этого класса нами был изучен кислый фуксин (КФ), как потенциальный ингибитор коррозии меди и медного сплава в нейтральном хлоридном растворе.

Анодные поляризационные кривые меди и её сплава МНЖ 5-1 в хлоридно-буферном растворе рН 7.40 показали, что на меди КФ во всем исследованном интервале $C_{ин}$ не способен подавлять второй пик плотности анодного тока. При увеличении добавляемого КФ с $C_{ин} = 0.04$ до 0.85 ммоль/л, растет $E_{пт}$ и защитный эффект ΔE достигает 0.18 В. При достижении $C_{ин} = 0.85$ ммоль/л увеличивается плотность тока второго пика до 68 мкА/см², происходит образование растворимых комплексов КФ с катионами Cu^{2+} . На сплаве МНЖ 5-1 в том же диапазоне $C_{ин}$ КФ происходит подавление сначала первого пика, а затем второго пика анодного растворения сплава.

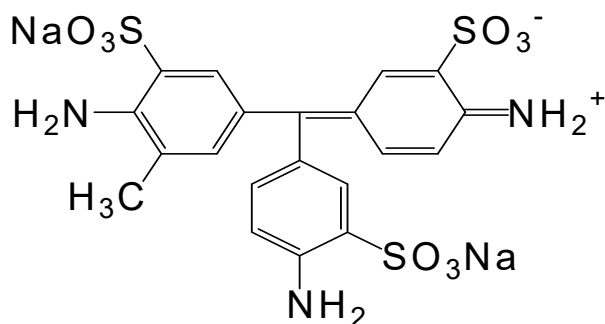
В таблице приведены адсорбционные характеристики для КФ на меди и её сплаве, полученные эллипсометрическим методом. Адсорбция КФ облегчается при переходе от меди к сплаву МНЖ 5-1.

Исходя из разницы значений эллипсометрического угла Δ , можно предположить возможное расположение КФ на поверхности электрода в условном монослое: на окисленном сплаве толщина условного монослоя $d = 0,6$ нм, а на меди $d = 0,8$ нм. Размер молекулы КФ равен $\approx 1,2$ нм, поэтому на сплаве МНЖ-5-1 КФ располагается плоско, а на меди – наклонно к поверхности, образуя связи с поверхностью металла через атом азота аминогруппы и гетероатомы сульфогруппы.

1,2,3-бензотриазола

Ингибиторы на электроде при $E = 0,0$ В	$(-\Delta G_{a.min}^0)$, кДж/моль	$(-\Delta G_{a.max}^0)$, кДж/моль
1,2,3-бензотриазол на меди	51,8	52,5
1,2,3-бензотриазол на МНЖ 5-1	70,8	73,1
КФ на меди	52,6	55,4
КФ на МНЖ 5-1	83,6	86,3

Работа выполнена при финансовой поддержке грант РФФИ № 20-03-00101 «Адсорбция анионов дикарбоновых кислот на меди и ее сплавах и пассивация их в нейтральных растворах».



РОСТ АНОДНЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ И АДСОРБЦИЯ НА НИХ МАЛОНАТА НАТРИЯ

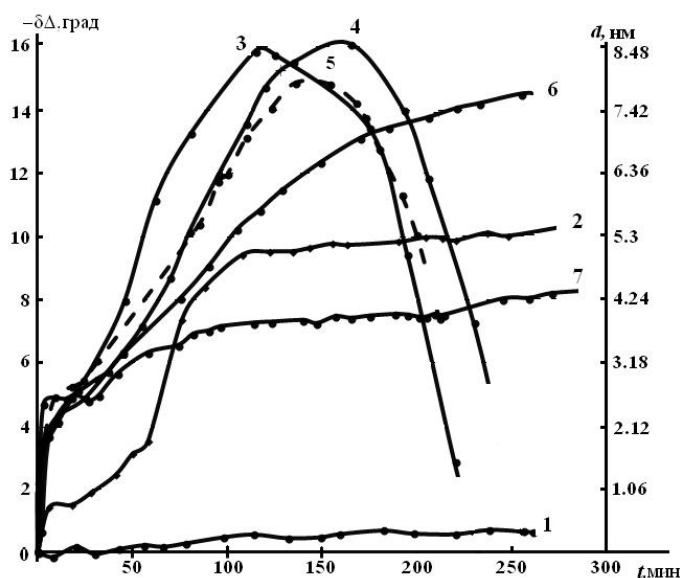
Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, И.А. Кузнецов, Ю.И. Кузнецов

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

e-mail: andrnin@mail.ru

Анодные процессы на медном электроде в нейтральном боратном буферном растворе характеризуются двумя пиками анодного растворения. Первый пик при $E = 0.15$ В относится к образованию оксида Cu_2O . Второй пик при $E = 0.30$ В соответствует росту CuO . Добавление малоната натрия ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_4$) в фоновый раствор с 0.01 М NaCl уменьшает первый пик, но во всем исследованном интервале концентраций не способен подавить второй пик плотности анодного тока. Одновременно с этим потенциал питтингообразования сдвигается в положительную сторону. Эллипсометрическим методом *in situ* исследован рост анодных окисных пленок на меди в боратном буферном растворе рН 7.4. На Рис. представлена кинетика изменения угла Δ и толщины оксидной пленки при переключении потенциала меди скачком от $E = -0.6$ В к: $E = 0$ В (1); 0.15 В (2); 0.3 В (3); 0.35 В (4); 0.5 В (5) - пунктир; 0.6 В (6); 0.7 В (7). Нелинейная зависимость толщины оксидных пленок при окислении меди в нейтральном боратном буферном растворе указывает на разный состав образующихся оксидов и, вероятно, их полупроводниковые свойства. При потенциалах образования Cu_2O толщина оксида растет с увеличением потенциала. В области 0.3 - 0.5 В происходит не только рост CuO , но через 100 мин растворение и этого оксида и растворение самой поверхности. При увеличении потенциала > 0.5 В в течение времени окисления оксид CuO растет. Малонат натрия адсорбируется при $E = 0.0$ В с величиной свободной энергии адсорбции $(-\Delta G^0_{a,max}) = 47.7$ кДж/моль. Показано, что малонат натрия не способен подавить рост оксида и его растворение при $E = 0.35$ В.

Работа выполнена при финансовой поддержке грант РФФИ № 20-03-00101 «Адсорбция анионов дикарбоновых кислот на меди и ее сплавах и пассивация их в нейтральных растворах».



НОВЫЕ МЕТОДИКИ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Н.Г. Ануфриев, С.В. Олейник, Ю.А. Кузенков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: anufrievng@mail.ru

Определение эффективности средств защиты от коррозии по данным ускоренных и натуральных испытаний является одной из фундаментальных задач коррозионной науки. Целью настоящей работы было исследование возможности применения методов кондуктометрии и потенциометрии для экспресс-оценки защитных свойств сплавов АМг3 (5154) и Д16 (2024) с бесхроматными конверсионными покрытиями (КП) типа ИФХАНАЛ до и после 12 мес испытаний во влажной морской атмосфере тропиков южного Вьетнама (СРВ, г. Нячанг). Выбор метода кондуктометрии обусловлен тем, что бесхроматные оксидные покрытия обладают высоким удельным сопротивлением [1], и основной причиной снижения их коррозионной стойкости в процессах эксплуатации и испытаний должна являться сквозная пористость. Удельное электросопротивление системы алюминиевый сплав с КП - боратный буфер (рН 7,2) измеряли кондуктометром «Эксперт-002» в цилиндрической ячейке, в торцах которой устанавливались по 2 образца из алюминиевого сплава с одинаковой химической обработкой. Для определения защитных свойств КП капельным методом определялось время появления скачка редокс-потенциала на платиновом электроде в капле реагента по ГОСТ 9.302-88 с помощью коррозиметра «Эксперт-004».

Кондуктометрический метод показал более высокую точность и воспроизводимость по сравнению с капельным потенциометрическим при оценке защитных свойств исследуемых КП до и после натуральных испытаний. Однако, методом кондуктометрии оценивается только сквозная пористость оксидных покрытий на алюминиевых сплавах без учета различий природы их поверхности. Этот метод может применяться для сравнительной ускоренной оценки защитных свойств изолирующих химических и электролитических оксидных покрытий в зависимости от способов и условий их формирования. Результаты потенциометрического определения защитных свойств КП лучше коррелируют с данными натуральных испытаний. Оба метода подтверждают высокие защитные свойства системы покрытий ИФХАНАЛ-3 – тефлоновый лак на сплавах АМг3 и Д16 в тропическом влажном климате.

Литература

1. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, А.С. Корякин. // Коррозия: материалы и защита. – 2016. № 8. С. 42-45.

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕРБЕРИНА КАК ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

А.Г. Бережная, Г.А. Шайеа, О.Н. Буров

*Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия*

e-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

В последнее время существенно возросли экологические требования при подборе ингибиторов коррозии. Одним из перспективных направлений является исследование защитных свойств природных соединений. Особый интерес вызывают также макроциклические соединения, которые, из-за размера и наличия активных группировок, могут адсорбироваться и блокировать часть поверхности металла [1-3].

Целью данного исследования являлось изучение берберрубина (I) и дигидроберберина (II) – производных берберина как ингибиторов коррозии стали в соляной кислоте. В работе использованы методы: гравиметрический, температурно-кинетический, спектроскопии электрохимического импеданса и снятия поляризационных кривых. Интервал концентраций органических соединений и температуры составлял 0,02-0,4 ммоль/л и 25÷ 90° С соответственно.

Гравиметрическим методом показано, что более эффективным ингибитором кислотой коррозии является берберрубин. Степень защиты в исследованном интервале концентраций при температуре 25° С составляет 88-93%. Защитное действие дигидроберберина ниже и меняется от 79 до 92%. Оба соединения являются ингибиторами смешанного типа с преимущественным влиянием на анодное растворение стали. Установлено, что производные берберина блокируют часть поверхности стали, степень заполнения поверхности составляет 33-79% и увеличивают величину эффективной энергии активации процесса коррозии практически на 30 кДж/моль.

В смесях с серосодержащими ингибиторами-каптаксом (III) и диэтилдитиокарбаматом натрия (IV) защитное действие производных берберина увеличивается. Взаимное усиление действия компонентов реализуется только в смеси дигидроберберина с каптаксом, табл.

Таблица. Степень защиты (Z) и коэффициент усиления (σ) для индивидуальных соединений и их смесей

№ добавки	I	II	III	IV	I+III	I+IV	II+III	II+IV
Z, %	89,41	84,42	77,81	59,16	94,21	93,57	96,78	93,25
σ	-	-	-	-	0,7	0,9	1,1	0,4

Литература

1. Графов О.Ю., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – № 10, С. 22.
2. Андреева Н.П., Ларионов А.В., Графов О.Ю., Семейкин А.С., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 3, С. 16.
3. Grafov O.Yu., Kazanskii L.P., Dubinskaya S.V., Kuznetsov Yu.I. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition – 2019. – Volume 3. – Issue 8. pp 549.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ И ПОДБОРА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ ГАЗА

Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов

1 – ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Россия

e-mail: R.Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

В настоящее время одним из ключевых направлений развития ресурсной базы углеводородов (нефти, газа, конденсата) является разработка месторождений, характеризующихся высоким содержанием CO₂. Наличие CO₂ в добываемом газе вместе с другими факторами (температура, влажность и др.) стимулирует быстрое развитие коррозионных процессов, включая наиболее опасные формы локальных коррозионных повреждений [1].

В газопроводе коррозия может случиться в [2]:

- в нижней части трубы, когда собирается влага (bottom-of-line corrosion, BOL);
- в верхней части трубы. при конденсации влаги (top-of-line corrosion, TOL);
- в местах скопления влаги (щели, зазоры, застойные зоны).

Основной комплекс испытаний при оценке коррозионной агрессивности среды и подборе ингибиторов коррозии может быть реализован в лабораторных или автоклавных условиях с имитацией эксплуатационных сред и условий добычного объекта. Большинство испытаний проводится в водной (водно-углеводородной) средах: статические условия испытаний имитируют застойные и тупиковые зоны, динамические – движение жидкостного потока по трубопроводной системе. Такие испытания относятся именно к нижней части сечения (образующей) трубы при скоплении влаги (BOL коррозия).

Следует отметить, что TOL коррозия характерна именно для газовых месторождений, что отличает коррозионно-агрессивные условия газовых объектов от нефтяных [3]. В условиях газового объекта влажный неподготовленный газ после выхода из скважины на поверхность транспортируется по трубопроводу: пары воды в газовой фазе конденсируются на внутренней поверхности трубы из-за разницы температур между потоком влажного газа и окружающей средой, что приводит к TOL коррозии. Было изучено влияние различных факторов на коррозионные процессы в условиях конденсации влаги (TOL коррозия): парциальное содержание CO₂, кислотность среды, состав жидкой среды (наличие спирта или моноэтиленгликоля, которые используются в газодобыче в качестве ингибитора гидратообразования), температуры, типа стали и других параметров.

Важным этапом испытаний являются стендовые испытания различной степени приближенности к реальным условиям эксплуатации. Наиболее типичной стендом является циркуляционная установка, над созданием которой сейчас ведется работа.

Литература

1. Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. // Наука и техника в газовой промышленности – 2018. № 3. – С. 59
2. Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н. // Дефектоскопия - 2020. № 7. – С. 61
3. Singer M. // CORROSION - 2017. V. 73. No 8. - P. 1030.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ.

Д.Б. Вершок, Ю.И. Кузнецов

*Институт физической химии им. А.Н.Фрумкина,
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: dvershok@mail.ru

Гравиметрическими и коррозионными методами исследовано влияние азотсодержащей добавки МД-3 на поверхностные и защитные свойства магнетитного покрытия (МП), формирующегося на низкоуглеродистой стали в растворе нитрата аммония при температурах ниже 100°C. Ранее [1] было показано, что хотя добавка МД-3 позволяет понизить температуру оксидирования до 70°C без изменения защитных свойств МП, оптимальным является интервал 80-90 °С.

В настоящей работе продолжались исследования МД-3. Показано, что в ее присутствии МП становится более однородное и тонкое, чем сформированное в чистом растворе. Изменение продолжительности оксидирования стали показало, что в присутствии МД-3 вплоть до 6 ч наблюдается линейный рост толщины МП, в то время как МП, получаемое в чистом растворе, растет по параболическому закону. Исследование МП по методу Акимова также показало линейное увеличение защитных свойств модифицированных МП от времени оксидирования. Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что модифицированное МП, обработанное пассивирующим составом ИФХАН-39У, позволяет увеличить ее защитные свойства в 2-2.5 раза по сравнению с немодифицированным.

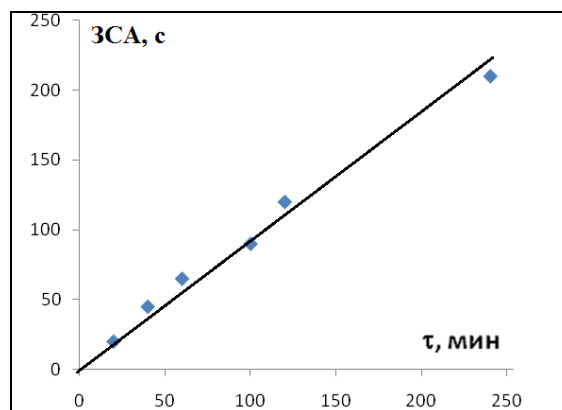


Рис. Влияние времени оксидирования Ст 3 в растворе 20 г/л NH_4NO_3 + 0,08 г/л МД-3 ($t = 85^\circ\text{C}$) на значение ЗСА

Литература

1. Орлов Д.Н., Вершок Д.Б., Городецкий А.Е., Кузнецов Ю.И., Ваграмян Т.А. // Коррозия: материалы, защита. – 2015. N 4. – С. 31-36.

ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ ПАРОФАЗНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

О.А. Гончарова

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия*

e-mail: goncharova_oa@inbox.ru

Развитие технической химии требует новых нетривиальных подходов к проблеме защиты металлов от коррозии. Важный шаг в этом направлении - создание на металлах тонких пленок ингибиторов коррозии, которые, несмотря на малую толщину, обеспечивают коррозионную стойкость металлов во влажной атмосфере. Тонкие органические пленки на поверхности металлов можно получить адсорбцией парофазных или летучих ингибиторов коррозии (ЛИК).

Традиционно существует два пути создания эффективных ингибиторов. Первый связан с поиском или синтезом новых высокоэффективных индивидуальных соединений, второй – с созданием смесей ингибиторов, компоненты которых дополняют и, в идеальном случае усиливают защитное действие друг-друга. Отметим, что приготовление смесевых ингибиторов, как правило, отличается предельной простотой производственных процессов. Это в большинстве случаев определяет более низкую стоимость смесевых препаратов.

Обычно в качестве ЛИК используют соединения или смеси соединений, обладающие в нормальных условиях высоким давлением паров, поэтому главной проблемой в применении ЛИК является обеспечение герметичности совместной упаковки ЛИК и металлоизделия, т.к. нарушение ее приводит к десорбции ЛИК с поверхности металла с последующей инициацией коррозии.

Из результатов исследований ЛИК, полученных в наших ранних работах, был сделан вывод, что для повышения защитных свойств ЛИК в агрессивной атмосфере, необходимо увеличить способность его компонентов к необратимой адсорбции, во многом связанной с гидрофобными свойствами формирующейся на поверхности металлов адсорбционной пленки. По нашему мнению, совместное применение ЛИК с алкоксисиланом, способным под влиянием воды превращаться в полиалкоксисиланы и частично полимеризоваться, может придать более высокие защитные свойства адсорбционным слоям ЛИК. Коррозионные испытания тонких пленок, полученных адсорбцией, в том числе при совместной и послойной адсорбции ЛИК и силанов на металлах и сплавах подтвердили их высокую эффективность в условиях 100%-ной влажности воздуха.

Принципиально новую возможность для создания тонких пленок на металлах, способных предотвратить их коррозию во влажной атмосфере на период их транспортировки и межоперационного хранения, открывает обработка защищаемого изделия или полуфабриката в горячих парах нетоксичных мало летучих в нормальных условиях соединений, т.н. камерные ингибиторы (КИн). Они испаряются при повышенной температуре (t) в замкнутом пространстве камеры, прочно адсорбируются на металле, создавая стабильные тонкие пленки, которые обеспечивают длительный период защитного последствия в атмосферных условиях. Такой способ парофазной защиты камерными ингибиторами коррозии имеет широкие перспективы практического применения.

САМОПАССИВАЦИЯ КОБАЛЬТ-ХРОМОВОГО СПЛАВА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Л.А. Бекетаева, К.В. Рыбалка, А.Д. Давыдов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

e-mail: davydov@elchem.ac.ru

Кобальт-хромовые сплавы, содержащие некоторые количества молибдена и вольфрама, а также других компонентов в небольших количествах, находят широкое применение как материалы, используемые в стоматологии, а также при изготовлении имплантов других типов. Одним из главных требований к материалу является очень высокая коррозионная стойкость.

В работе проведено измерение потенциала коррозии E_{corr} сплава STARBOND-CoS в 0.5 М растворе NaCl в течение 100 часов. Получены анодные и катодные потенциодинамические кривые в том же растворе после предварительной выдержки исследуемого образца в течение периода времени от 2 до 100 часов при потенциале коррозии E_{corr} . Методом тафельской экстраполяции определены значения плотности коррозионного тока i_{corr} . На рисунке приведены полученные результаты.

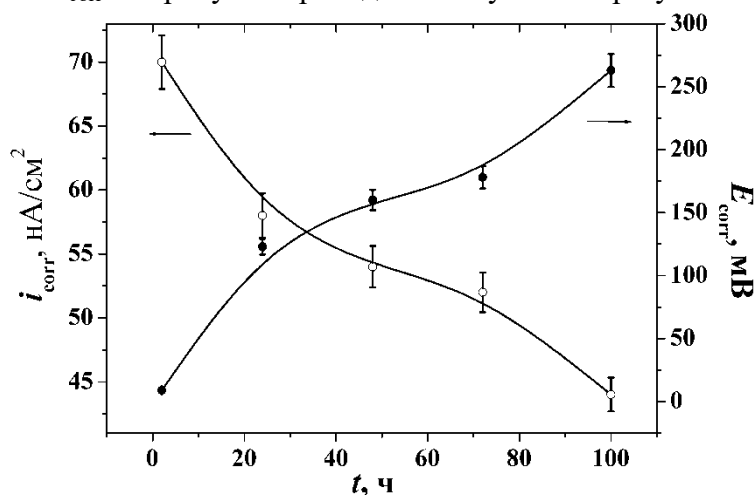


Рис.1. Зависимости потенциала коррозии и плотности коррозионного тока сплава STARBOND-CoS в 0.5 М растворе NaCl от продолжительности предварительной выдержки образца в этом растворе.

Плотности коррозионного тока находятся в наноамперном диапазоне и снижаются со временем даже в агрессивном хлоридном электролите. Для этого сплава характерно свойство самопассивации. Отмечены относительно высокие Тафельские наклоны катодных потенциодинамических кривых, что связано с пассивным состоянием сплава. Процессы питтингообразования, характерные для некоторых нержавеющей сталей в таких растворах [1], на сплаве STARBOND-CoS не наблюдаются.

Литература

1. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Металлургия, 1969, 448 с.

САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

**П.Н. Деревянных, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Е.А. Желудкова,
Т.А. Кабанова**

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

e-mail: aabrashov@muctr.ru

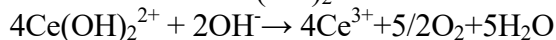
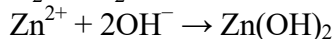
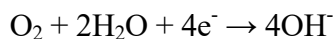
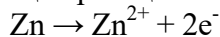
Известно, что при наличии небольших повреждений хроматная пленка способна к самозалечиванию, так как имеющаяся на поверхности влага выщелачивает ионы хромовой кислоты, которые, попадая на оголенные места, вновь пассивируют цинк.

В настоящей работе установлено, что церийсодержащие покрытия также обладают способностью к самозалечиванию.

С целью определения способности покрытий к самозалечиванию, на образцы с хроматным и церийсодержащим покрытиями наносились поперечные надрезы, после чего образцы погружали в 0,003 М раствор NaCl. Через 6, 10 и 12 часов испытаний снимали изображение на конфокальном лазерном микроскопе LEXT – OSL 4100 в двухмерной системе координат. Для определения состава покрытия в месте повреждения снимали обзорные РФЭ спектры в царапине [1].

Показано, что сеть царапин на церийсодержащем покрытии начинает зарастать через 10 часов испытаний (рис.). Следует отметить, что церийсодержащее покрытие обладает более высокой склонностью к самозалечиванию (сеть царапин полностью зарастает через 12 ч). Установлено, что после ускоренных испытаний на выявление эффекта самозалечивания часть церия (IV) в покрытии переходит в церий (III). Следует отметить, что соотношение Ce^{3+}/Ce^{4+} в покрытии = 1/4.

Можно, предположить, что в случае церийсодержащих покрытий при наличии влаги на оголенном участке протекают следующие реакции:



Отдельные РФЭ спектры элементов позволили установить, что цинк включается в покрытие в виде ZnO, а церий присутствует в покрытии в виде оксидов CeO₂ и Ce₂O₃.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523

Литература

1. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. // Коррозия: материалы, защита. – 2018. № 4. – С. 27-33.

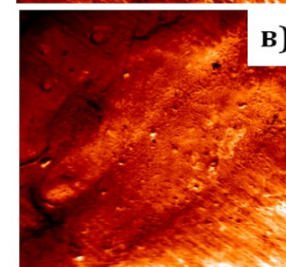
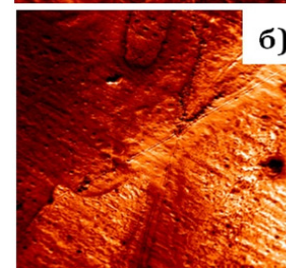
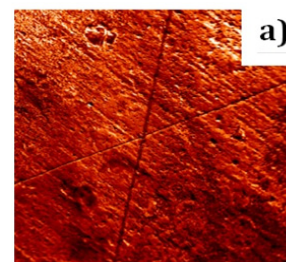


Рис. Фотографии поверхности церийсодержащего покрытия:
а) до начала испытания, б) 10 часов испытаний, в) 12 часов испытаний

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАЩИТЫ МЕДИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЛЕТУЧИМ ИНГИБИТОРОМ

А.В. Дорохов¹, В.И. Вигдорович¹, А.Н. Дорохова², Л.Г. Князева¹

1 – Всероссийский научно – исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия

2 – Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

e-mail: dorokhov.andryusha@mail.ru

Для исследования защиты меди летучим ингибитором коррозии (ЛИК) посредством поляризационных измерений в ряд герметичных емкостей помещали образцы меди М2 и две дополнительные емкости с дистиллированной водой и летучим ингибитором коррозии (ЛИК). Во времени ЛИК насыщает газовую фазу и абсорбируется дистиллированной водой, образуя раствор электролита. Через заданные промежутки времени из герметичных емкостей извлекают образцы металла и дополнительные емкости с раствором ингибитора. Первые используются для оценки скорости коррозии металла, во вторые вводится NaCl для достижения 0,1 М концентрации и проведения поляризационных измерений. Одновременно готовится серия стандартных 0,1 М растворов NaCl с фиксированной концентрацией ЛИК. Сопоставляются поляризационные кривые, полученные в среде, абсорбировавшей ЛИК, и в стандартных растворах с целью оценки концентрации ЛИК в объеме раствора и в пленке влаги.

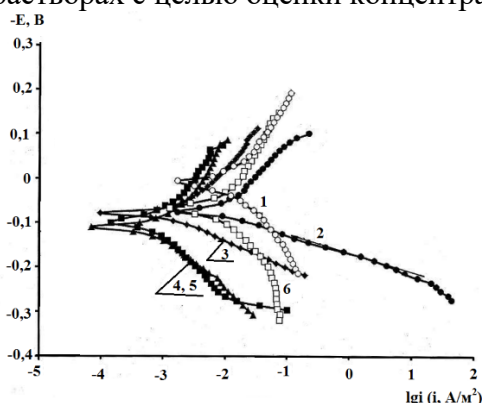


Рис. Поляризационные кривые на меди М2 в 0,1 М растворах NaCl. Неподвижный электрод. Синг, мг/л: 1 – отсутствует (фоновый раствор); 2 – содержание ингибитора после его поглощения водой в эксикаторе в течение 4-х недель; 3 – 5; 4 – 50; 5 – 150; 6 – 500.

(II). Концентрация ингибитора ИФХАН-118 в поверхностной пленке влаги находится в пределах $5 < \text{ИФХАН-118} < 50$ мг/л. Защитное действие ЛИК – 60 %. ИФХАН-118 – перспективный продукт в условиях торможения атмосферной коррозии меди во влажной атмосфере.

Равновесная концентрация ИФХАН-112 в поверхностной фазовой пленке влаги не превышает 5 мг/л. Насыщение им коррозионной среды увеличивает $E_{\text{кор}}$ на 0,110 В (Рис.). При введении ЛИК в концентрации 5-150 мг/л тормозится катодная реакция и анодная ионизация меди. Величина $dE/dlgi_a$ составляет порядка 0,050 – 0,055 В, что позволяет считать, что медь переходит в раствор в виде Cu^+ . Это характерно для хлоридных сред. Дальнейший рост ИФХАН-112 до 500 мг/л снижает торможение анодной и катодной реакции. ИФХАН-112 может быть использован для защиты меди от атмосферной коррозии в условиях 100 %-ной влажности только короткое время, порядка 2-х недель, когда он способен вдвое понизить скорость коррозии металла.

В присутствии ингибитора ИФХАН-118 величина $dE/dlgi_a$ уменьшается вдвое ($\sim 0,030$ В), видимо, медь переходит в раствор в виде Cu

Работа поддержана РНФ, проект № 18-16-00006

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

А.В.Касаткин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, Москва, Россия

e-mail: kas47@mail.ru

Разработка теоретических основ создания высокотемпературных защитных покрытий (ЗПК) многофункционального назначения на жаропрочных материалах, работающих в высокоэнтальпийных высокоскоростных потоках кислородсодержащих газов является одной из главных задач высокотемпературного материаловедения.

Проблема повышения рабочих температур теплонапряженных элементов (ТЭ) конструкций современных и перспективных двигательных установок (ДУ) и летательных аппаратов стоит чрезвычайно остро, поскольку использование в конструкциях особожаропрочных материалов (на основе тугоплавких металлов, углерод-углеродных материалов) сдерживается их крайне низкой жаростойкостью и отсутствием надежных ЗПК. Разработки в области жаростойких покрытий отстают от требований высокотемпературной техники. Это связано с особенностями высокотемпературной газовой коррозии этих материалов и отсутствием единой теории их защиты, создание которой само по себе относится к проблемным задачам. Особенно остро эти проблемы стоят в связи с разработкой гиперзвуковых ЛА и их ДУ в свете необходимости решения проблемы преодоления теплового барьера, поскольку целый ряд их конструктивных ТЭ должны быть неохлаждаемыми, либо частично охлаждаемыми

В результате проведенного анализа работоспособности жаростойких Пк на ниобиевых сплавах подтверждено, что наиболее перспективными химическими системами в качестве основы для разработки материалов противоокислительных ЗПК в диапазоне 1100-2000 К являются силицидные системы. Проанализированы традиционные методы формирования силицидных Пк. Показано, что основным процессом, приводящим к разрушению ЗПК в статических окислительных средах является химическое взаимодействие между Пк и материалом субстрата. Проведен теоретический анализ работоспособности жаростойких Пк в сверхзвуковых потоках высокоэнтальпийного газа. Показано, что наличие случайных дефектов, в частности, пористости (более 2-3%) может привести к самовозгоранию материала вследствие резкого увеличения скорости окисления в окрестности дефекта. Показано, что основными источниками разрушения Пк является конвективный поток окислителя под действием турбулентного переноса кислорода в пограничном слое, и под действием продольного градиента давления. Сформулированы в общем виде требования к ЗПК полнота удовлетворения которых должна обеспечить надежность работы материала Пк в высокоэнтальпийных скоростных потоках окислительного газа. Предложена концепция формирования жаростойких и функциональных свойств конструкционных материалов с помощью синергетических Пк.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ПОМЕЩЕНИЙ

Л.Г. Князева¹, В.И. Вигдорович¹, А.А. Урядников², Н.В. Шель³.

1 – Всероссийский научно – исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия

2 – Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

3- Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

e-mail: fgbnuvniitin@mail.ru

Для оценки защитной эффективности летучих ингибиторов (ЛИК) при атмосферной коррозии стали в условиях животноводческих помещений, содержащих микропримеси стимуляторов коррозии (СК): углекислого газа, аммиака и сероводорода в нормативно допустимых концентрациях, использовали модельные электролиты. Последние получали либо при абсорбции отдельных СК фоновым раствором из газовой фазы герметичных эксикаторов с модельными атмосферами, в которых проводили эксперименты, либо создавали искусственно, вводя в фоновый раствор NaCl добавки, например, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, имитируя наличие в воздухе NH_3 с CO_2 , либо с H_2S .

На использовании потенциодинамических поляризационных кривых основан метод оценки текущей, равновесной и защитной концентраций ЛИК в фазовой поверхностной пленке влаги. Концентрацию ЛИК определяли по совмещению поляризационных кривых, снятых в растворах, абсорбировавших ЛИК, с поляризационными кривыми, измеренными в стандартных растворах NaCl с фиксированной концентрацией ингибитора. В присутствии ЛИК возрастают $E_{\text{кор}}$ стали во всех исследуемых средах. Скорость коррозии лимитируется анодной реакцией ионизации металла, независимо от природы исследуемых ЛИК.

Для изучения начальных стадий коррозионного процесса в присутствии ЛИК использовали электрохимический метод поляризационного сопротивления. Определили, что на начальном этапе в отсутствие ЛИК в паровой фазе скорость коррозии (К) стали Ст3 невелика за счет защитного действия сформированной на поверхности металла воздушно-оксидной пленки. Далее зависимость $K = f(\tau)$ принимает сложный неустойчивый характер, связанный с тем, что молекулы воды находятся в динамическом неравновесном состоянии: то адсорбируются, повышая величину К, то десорбируются, снижая ее. Защитная эффективность ЛИК, определяемая этим методом, как правило, несколько ниже, чем при гравиметрических испытаниях, из-за влияния адсорбирующихся молекул воды.

Проведенное определение защитной эффективности ЛИК ИФХАН-114 методом импедансной спектроскопии показало наличие у него ингибирующей способности в хлоридном нейтральном растворе. Показано, что введение 10 мг/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ тормозит коррозию стали в 0,1 М растворе NaCl, прежде всего, за счет роста сопротивления переносу заряда в анодной реакции. С ростом концентрации соли этот эффект снижается, но проявляется ингибирующий эффект у ИФХАН-114, введенного наряду с карбонатом аммония.

Работа поддержана РНФ, проект № 18-16-00006.

ЗАЩИТНЫЕ ТИТАН-, ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6

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

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

e-mail: nastyakoleso@mail.ru

В качестве тонкослойных адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием 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).

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 [1,2].

Проведенные эксперименты позволили определить концентрацию компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана окрашенных образцов алюминиевого сплава АМг6 с адгезионным Ti,Zr-содержащим покрытием. Испытания показали, что Ti,Zr-содержащие покрытия сформированные в разработанном растворе по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 750 часов испытаний. Следует отметить, что по коррозионным свойствам эти покрытия не уступают хроматным.

Коррозионные испытания самостоятельных противокоррозионных Ti,Zr-содержащих покрытий показали, что наибольшей стойкостью обладают покрытия, сформированные на сплаве АМг6 в Ti,Zr-содержащем растворе. Первые очаги коррозии появляются после 170 часов испытаний, в то время как на сплаве АМг6 с хроматным покрытием через 160 часов, а на сплаве АМг6 через 24 часа испытаний.

С помощью конфокального микроскопа исследована морфология и профиль поверхности получаемых покрытий после коррозионных испытаний в растворе NaCl+H₂O₂. Установлено, что первые очаги питтинговой коррозии появились у незащищенного сплава АМг6 - 216 часов от начала испытаний. Далее питтинг появился у Ti/Zr/Mo-содержащего покрытия через 1100 часов и у Ti/Zr-содержащего покрытия через 1830 часов. Коррозия после 2000 часов испытаний не наблюдалась у Ti/Zr/Ce-содержащего и хроматного покрытий. За это время средняя глубина очагов питтинговой коррозии составили: 206 мкм у сплава АМг6; 90 мкм у сплава АМг6 с Ti/Zr/Mo-содержащим покрытием и 16 мкм у сплава АМг6 с Ti/Zr-содержащим покрытием.

Литература

1. Milosev I., Frankel G.S. // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. V. 165. – P. C127-C144.
2. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zhilenko D.YU. // Non-ferrous Metals. – 2016. No. 11. – P. 33-37.

КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

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

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

e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Для повышения коррозионной стойкости гальванических цинковых защитных покрытий применяют процессы хроматирования. Защитные хроматные пленки ингибируют коррозионные процессы на поверхности оцинкованной стали и, кроме того, обладают способностью к самозалечиванию при механических нарушениях целостности пленки.

Растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома, и формирующиеся в них покрытия также содержат до 200 мг/м² токсичных соединений Cr(VI). Другим существенным недостатком процессов хроматирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании до температур 160°C и более их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих, например, в подкапотном пространстве или других «горячих точках автомобиля».

По мнению ряда авторов одним из наиболее перспективных процессов бесхроматной пассивации цинка является процесс нанесения конверсионных покрытий на основе соединений редкоземельных металлов [1-3].

В настоящей работе исследованы процессы нанесения защитных церий-, лантан-, неодим- и иттрийсодержащих конверсионных покрытий на оцинкованные поверхности. Показано, что пассивирующие покрытия на основе соединений редкоземельных металлов по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями. Выявлено, что данные покрытия выдерживают термошок без ухудшения функциональных характеристик.

Выявлено, что толщина покрытий, содержащих ионы La³⁺, составляет 135 нм, Nd³⁺ - 166 нм, Y³⁺ - 183 нм, Ce⁴⁺ - 166 нм. Следует особо отметить, что толщина данных покрытий заметно меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

Стойкость к истиранию разрабатываемых покрытий изучалась на ротационном абразиметре. Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладает церийсодержащее покрытие (1900 циклов до полного съема покрытия). Подтверждением полного съема покрытия служила нулевая защитная способность, определенная методом капли.

Литература

1. Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2019. Vol. 55. № 7. P. 1329-1334.
2. Fan Yu., Jiang Y., Zhou R. // Advanced Materials Research. – 2011. Vol. 163-167. – P. 4555-4558.
3. Guangminga L., Feib Y., Liua Y. et al. // Rare metals. – 2009. Vol. 28. № 3 – P. 284-288.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523

РАСЧЕТ ПРОТЕКТОРНОЙ ЗАЩИТЫ УСТАНОВОК ЭЛЕКТРОПРИВОДНЫХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ (УЭЦН)

Д.В. Краснов, С.С. Виноградова, Р.Ф. Тазеева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия*

e-mail: vsvet2000@mail.ru

Одним из основных методов в нефтедобывающей промышленности России является способ эксплуатации скважин с помощью установок электроприводных центробежных насосов (УЭЦН), благодаря которым в настоящее время добывается более 70 % нефти в нашей стране. Для комплексной защиты установок электроцентробежных насосов в основном используются алюминиево-магниевые протекторы. Как правило, при использовании погружного оборудования УЭЦН, главными местами коррозионного воздействия являются корпус электродвигателей и протекторы.

В литературных источниках не было обнаружено прямой методики расчётов для протекторной защиты УЭЦН от коррозии, поэтому были использованы известные методики [1,2], которые позволили рассчитать: сопротивление растеканию протектора, суммарный защитный ток сооружения, количество протекторов и их срок службы.

По диаметру погружные протекторы производятся 103, 115 и 120 мм. В свою очередь электроцентробежные насосы имеют длину от 15,5 до 30,2 м.

Для УЭЦН длиной 15,5 м достаточно установки погружного протектора диаметром 103 мм и длиной 1,5 м. Для длин УЭЦН в 24 и 30,2 м протектора длиной 1,5 м независимо от диаметра недостаточно. Поэтому на следующем этапе расчёта увеличиваем длину погружного протектора $l_{\text{н}} = 2,5$ м. Срок эксплуатации протектора превышает во всех случаях 2 года, что говорит о надёжности протекторной защиты, и не возникает необходимость менять ежегодно протектор. Для длины УЭЦН 24 метра, протектора независимо от диаметра будет достаточно для защиты. Но для УЭЦН длиной 30,2 м протектора диаметром 103 и 115 мм будет недостаточно, возникает необходимость в употреблении двух протекторов. С увеличением диаметра протектора до 120 мм, увеличивается поверхность защиты, благодаря которой один протектор способен защищать УЭЦН длиной 30,2 м.

Результаты расчета были подтверждены экспериментом, в котором в качестве протектора использовали образец алюминиевого протектора марки АЦ5МГ5 (90% Al, 5% Zn, 4% Mg, 0,1% Fe, 0,26% примеси) и пластовую воду Покачевского месторождения ТПП «Покачевнефтегаз» (рН=5,36). Средняя сила тока алюминиевого протектора составила 0,33 А; защитный эффект равен 86,84%.

Литература

1. Новоселов В. Ф., Коршак А. А., В. Н. Димитров В. Н. // Типовые расчеты противокоррозионной защиты металлических сооружений нефтегазопроводов и нефтебаз - 1989. – 98 с.
2. Руководство по электрохимической защите от коррозии металлоконструкций морских гидротехнических сооружений в подводной зоне. РД 31.35.07-83. М., 1983

НАТУРНЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ

Ю. А. Кузенков, С. В. Олейник

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: oleynik@ipc.rssi.ru

Проведение натуральных климатических испытаний является важной и актуальной задачей для оценки защитных свойств покрытий и их дальнейшего совершенствования, так как результаты натуральных испытаний, как правило, дают более достоверную оценку эффективности защиты таких покрытий. При наличии повышенной агрессивности внешних факторов для алюминиевых сплавов требуется применение максимально эффективных средств защиты от коррозии [1, 2]. В работе были исследованы бесхроматные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ-3 на алюминиевых сплавах АМгЗ, Д16, 1441 и 1424 в условиях влажного тропического климата и приморской атмосферы (Вьетнам), холодного климата и приморской атмосферы (РФ, Мурманская область), умеренного климата и городской атмосферы (РФ, г. Москва).

Предварительные лабораторные исследования, в которых использовались электрохимические методы и ускоренные коррозионные испытания, позволили определить оптимальные режимы оксидирования и составы конвертирующих растворов для получения защитных покрытий на всех исследуемых типах сплавов. Способность таких покрытий эффективно тормозить электродные реакции при электрохимических тестах позволяет использовать их в качестве подслоя для последующего нанесения декоративных лакокрасочных покрытий. Для натуральных испытаний были выбраны как исходные покрытия, так и покрытия с дополнительным слоем акрилата или низкомолекулярного политетрафторэтилена (фторопласта).

Анализ результатов натуральных коррозионных испытаний показал, что литийсодержащие алюминиевые сплавы 1441 и 1424 обладают средней коррозионной стойкостью в условиях городской промышленной атмосферы, а модификации конверсионного покрытия ИФХАНАЛ-3 позволяют эффективно защищать эти сплавы в этих климатических условиях более 12 месяцев. В условиях тропического и северного климата решающим фактором для коррозионной стойкости покрытий является вынос хлоридов, то есть наличие приморской атмосферы. При наличии выноса хлоридов конверсионное покрытие самостоятельно обеспечивает противокоррозионную защиту алюминиевого сплава АМгЗ в течение 9 месяцев, а сплава Д16 – 6 месяцев. Дополнительная обработка конверсионного покрытия в акрилате или гидрофобизация фторопластом позволяет увеличить коррозионную стойкость покрытий до 12 и более месяцев.

Литература

1. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М: Товарищество научных изданий КМК, 2007. 152 с.
2. Жирнов А.Д., Стрекалов П.В., Каримова С.А., Жиликов В.П., Тарараева Т.И., Мищенко Е.Н. Сезонная динамика процесса коррозии металлов на береговой зоне Чёрного моря. // Коррозия: материалы, защита. 2007 №8 с. 23-30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1105

Ю. А. Кузенков, С. В. Олейник

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: oleynik@ipc.rssi.ru

Алюминиевый сплав 1105 относится к системе сплавов Al-Mg-Cu и применяется в конструкциях, которые работают в холодном климате. Особенностью данного сплава является наличие большого количества примесных элементов, что снижает его коррозионную стойкость. Для защиты алюминиевого сплава 1105 от коррозии используются те же методы, что и для защиты других медьсодержащих алюминиевых сплавов, в том числе широко используются защитные конверсионные покрытия различной природы. Ранее для их формирования использовались хроматные растворы химического оксидирования, однако сейчас их применение ограничено по экологическим соображениям. Для их замены разработаны новые бесхроматные технологии получения конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах, к числу которых относится и бесхроматный конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3.

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа полученных покрытий, добавление в данный конвертирующий состав комплексообразующих добавок (бензотриазол, трилон Б, нитрилтриметилфосфат) изменяет их состав, однако это не приводит к повышению их защитных свойств. Результаты электронной микроскопии таких покрытий показали, что это обусловлено наличием в них большого количества трещин. Такая структура покрытий также препятствует эффективному наполнению их ингибиторами коррозии.

Изменение структуры покрытий путем введения нитрата в конвертирующий состав позволяет значительно повысить их питтингостойкость в хлоридных средах. Одновременно возрастает эффективность наполнения покрытий ингибиторами коррозии. Так, по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии покрытий, наполненных в растворе 5-метил бензотриазола, на их поверхности формируется монослой ингибитора, что обеспечивает повышение сроков защиты при испытаниях в камере влажности по ГОСТ 9.913-90 (ISO 7384-86).

КАМЕРНАЯ ЗАЩИТА ЛАТУНИ СМЕСЬЮ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И БЕНЗОТРИАЗОЛА

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: dimsonn82@yandex.ru

Латунь Л63 – это двухкомпонентный сплав, один из наиболее распространенных сплавов латуни который широко применяется в таких сферах, как авиапромышленность, кораблестроение, автомобилестроение, военная промышленность. Однако латунь Л63 подвержена коррозии, основной причиной которой являются остаточные напряжения в металле, наличие влаги, хлоридов, следов аммиака и т.д. в атмосфере. В связи с чем возникает необходимость подбора оптимальных методов защиты, а также ингибиторов для данного сплава [1].

Наиболее эффективным и современным способом защиты металла является камерная обработка. Данный процесс заключается в кратковременной обработке металлоизделий в замкнутом объеме парами ингибиторов при повышенной температуре. Формирующиеся при этом, на металлах, адсорбционные пленки при оптимальном подборе камерного ингибитора, температуры и продолжительности обработки обладают защитным последствием, достаточным для временной защиты металлоизделий. Данный способ обработки является довольно простым в технологическом плане и менее затратным с точки зрения экономических издержек производства готовых деталей и их последующего хранения [2-3].

В данной работе комплексом методов (ускоренные коррозионные испытания в камере периодической конденсации влаги, спектроскопия электрохимического импеданса, потенциодинамические поляризационные измерения, эллипсометрия, измерение краевого угла смачивания поверхности) изучена возможность камерной защиты сплава Л63 рядом различных соединений в диапазоне температур от 100 до 120 °С. Наилучший результат из исследованных соединений показала эквимольная смесь октадециламина и бензотриазола.

Показано, что камерная обработка латуни марки Л63 смесевым ингибитором приводит к формированию на поверхности металлов пленок от 4 до 17 нм (в зависимости от температуры обработки и времени), которые гидрофобизируют поверхность и эффективно защищают металл от коррозии во влажной среде. Также методом спектроскопии электрохимического импеданса показано формирование защитной пленки после камерной обработки металла ингибитором, что приводит к росту сопротивления переносу заряда через поверхностные слои.

Литература

1. В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. /Марочник сталей и сплавов / Под общ. ред. В. Г. Сорокина. — М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.
2. Kuznetsov Yu. Vapor-phase protection of metals from atmospheric corrosion by low-volatile organic inhibitors./ Kuznetsov Yu., Goncharova O., Luchkin A., Vesely S., Andreev N. / Eurocorr. - 2018. – P. 121-167.
3. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии/ Практика противокоррозионной защиты ППЗ №4(86)2017. с.7-12.

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МЕДИ И СПЛАВЕ МНЖ 5-1 В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

И. А. Кузнецов, М. О. Агафонкина, Н. П. Андреева, Ю. И. Кузнецов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: anarenen@gmail.com

Ранее было изучено адсорбционное и пассивирующее действие натриевых солей низших карбоновых кислот, а именно малоновой, этилмалоновой и янтарной, на окисленной ($E=0.0$ В) и восстановленной ($E=-0.6$ В) поверхности меди, а также на окисленной поверхности сплава МНЖ5-1 [1].

Для защиты меди от коррозии широко используется 1,2,3-бензотриазол и его производные, которые относятся к третьему классу опасности. Производные дикарбоновых кислот гораздо менее опасны для окружающей среды, но также могут использоваться как ингибиторы коррозии.

Методом отражательной эллипсометрии показано, что исследуемые соединения на окисленной поверхности меди могут хемосорбироваться. Значения свободной энергии адсорбции для малоната, этилмалоната и сукцината, соответственно равны 44.7, 77.4 и 69.4 кДж/моль. Эти значения на восстановленной поверхности меди ниже (38.3, 64.2 и 53.1 кДж/моль соответственно), что позволяет предположить хемосорбцию хотя бы для сукцината и этилмалоната. Для окисленной поверхности МНЖ5-1 эти значения выше, чем для меди в тех же условиях (74.1, 78.1 и 89.3 кДж/моль).

Изучение анодной поляризации меди в нейтральном растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl показывает, что исследуемые соединения при концентрации 3 ммоль/л сдвигают потенциал локальной депассивации металла в положительную сторону, причем максимальный эффект достигается при использовании этилмалоната натрия.

Гравиметрические коррозионные исследования образцов в растворе, содержащем 10 ммоль/л NaCl показывают что при введении в раствор 3 ммоль/л сукцината или малоната натрия, степень защиты от коррозии достигает 80%, а при использовании этилмалоната – 91%.

Работа выполнена при финансовой поддержке грант РФФИ № 20-03-00101 «Адсорбция анионов дикарбоновых кислот на меди и ее сплавах и пассивация их в нейтральных растворах».

Литература

1. Agafonkina M.O., Kuznetsov I.A., Andreeva N.P., Kuznetsov Yu.I. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2020. Т. 9. № 3. – С. 1000.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ОКСИДНЫХ И ИНГИБИТОРНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ КАМЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕДИ М1 В ПАРАХ 5-ХЛОР-1,2,3-1Н-БЕНЗОТРИАЗОЛА, И ИХ ВКЛАД В КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛА

**А.Ю. Лучкин¹, О.А. Гончарова¹, Н.Н. Андреев¹, И.В. Цветкова²
О.С. Бывших²**

*1 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук, Россия, Москва*

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

e-mail: skay54@yandex.ru

Одним из перспективных способов защиты металлов от коррозии является камерная пассивация. Суть метода заключается в формировании на поверхности металлов устойчивых тонких оксидно-ингибиторных пленок путем кратковременной выдержки металлов в парах органических соединений при повышенных температурах. Однако до конца не выяснен вопрос о вкладе ингибиторных и оксидных слоев поверхностных пленок в противокоррозионную защиту металла. В данной работе изучен состав и влияние поверхностных оксидов, а также пленок, сформированной в парах 5-хлор-1,2,3-1Н-бензотриазола (ХБТА) при различных температурах на противокоррозионные свойства меди М1.

Методом РФЭС установлено, что с ростом температуры обработки увеличивается толщина Cu_2O , а также наблюдается увеличение CuO при температуре обработки 110°C . Анализ пленок сформированных в парах ингибитора позволяет утверждать, что начиная с температуры 40°C , на поверхности меди формируется комплекс меди (I) с ХБТА. В диапазоне температур от 40 до 100°C его толщина увеличивается на $0,5$ нм при повышении температуры обработки на каждые 20°C . В этом диапазоне температур рост оксида меди (I) незначительный. Повышение температуры обработки от 100 до 110°C приводит к значительному утолщению оксида меди и комплекса, расположенного поверх него.

Исследования зондом Кельвина показали, что работа выхода электрона на образцах термообработанных без ХБТА незначительно возрастает симбатно температуре обработки. На образцах, обработанных в парах ингибитора, величины работы выхода электрона значительно больше, чем на окисленной меди. При этом наблюдается плато в диапазоне температур от 100 до 110°C . Рост величин работы выхода электрона интерпретировался как возрастание коррозионной стойкости меди. Однако, в литературных источниках рекомендуется подтверждать коррозионную стойкость металлов другими методами.

Комплексом коррозионных и электрохимических методов доказана корреляция между работой выхода и коррозионной стойкостью меди М1 после различных вариантов обработки. Выявлено, что пленки, сформированные в парах ингибитора, значительно превосходят по защитным свойствам оксидные пленки, сформированные при таких же температурах. Оптимальная температура обработки меди в парах ХБТА составляет 100°C , дальнейшее ее увеличение приводит к снижению защитного действия пленок, что связано с значительной интенсификацией процессов окисления и роста пленки комплекса и, следовательно, ростом поверхностной неоднородности и дефектности пленки.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАССИВИРУЮЩИХ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕХНИЧЕСКОМ МАГНИИ

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

*1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: masildik@mail.ru

Ранее показано, что олеат натрия (ОлН) и композиция на его основе ИФХАН 25Ф не только замедляет процесс анодного растворения технического магния (Mg90) в боратном растворе с pH 9,2, содержащем хлориды, но и подавляет появление коррозии даже в атмосфере с 100%-ной относительной влажностью и ежесуточной конденсацией влаги на образцах [1]. Известно [2,3], что применение композиции ОлН с винилтриметоксисиланом (ВТМС) или аминоэтил-аминопропил-триметокси-силаном в соотношении 3 к 1 предотвращает появление коррозии на Mg90 в таких условиях в течение 26 и 24 ч, соответственно. В связи с этим нами исследовано влияние пленок, сформированных в растворе, содержащем смеси ингибитор 12 мМ ОлН + 4 мМ ВТМС на анодное растворение технического магния в слабощелочном боратном растворе (pH 9,2), а также возможность усиления добавками ВТМС композиции на основе олеата натрия - ИФХАН 25Ф.

Предварительная 10-мин пассивация магния в 16 мМ растворе ВТМС уступает в эффективности ОлН и ИФХАН 25Ф. Смесь ОлН с ВТМС, хотя и облагораживает начальный потенциал магния E_n , фиксируемый при погружении электрода в раствор, в большей степени, чем сам ОлН, но не имеет пассивного участка на анодной поляризационной кривой. Адсорбционная пленка, сформированная в растворе композиции 12 мМ ИФХАН 25Ф с 4 мМ ВТМС, максимально увеличивает E_n (на 0,59 В). К сожалению, такая защитная пленка не улучшает коррозионную стойкость магния по сравнению с пленками самого ИФХАН 25Ф. Однако увеличение времени выдержки образцов в растворе до 60-мин способствует повышению эффективности защиты.

Химическое оксидирование поверхности магния в щелочном растворе перед пассивацией в растворах исследованных ингибиторов способствует значительному росту коррозионной стойкости металла. Этот эффект наиболее ярко выражен при последующей обработке в растворе, содержащем 12 мМ ИФХАН 25Ф + 4 мМ ВТМС, когда время до появления первого коррозионного поражения на магнии достигает 119 ± 1 ч, а коэффициент ингибирования коррозии $\gamma = 6$. Позитивный эффект добавки ВТМС на защитные свойства исследованных ингибиторов демонстрируется также результатами исследования спектроскопии электрохимического импеданса магния в боратном буфере.

Литература

1. В.А. Огородникова, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов // Коррозия: материалы, защита 2020, № 7, 25-32. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32.
2. А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов // Коррозия: материалы, защита», 2016, № 6, С. 29-36
3. А.М. Семилетов. Пассивация металлов водными растворами солей органических кислот и триалкоксисиланов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук 2016, ИФХЭ РАН, Москва, 25 с.

ФОСФАТИРОВАНИЕ СТАЛИ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСТВОРА

Г.В. Студеникин, Д.В. Мазурова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

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

e-mail: mazurova@muctr.ru

Фосфатирование – обработка металлической поверхности составами, главной составляющей которых является соль фосфорной кислоты. В результате на поверхности изделия образуется пленка высокой прочности, обладающая малой электропроводностью и препятствующая возникновению очагов коррозии.

В настоящее время активно продолжают исследования в области энерго- и ресурсосберегающих технологий фосфатирования, в том числе процессов нанесения адгезионных фосфатных слоев. Используемые в промышленности процессы фосфатирования имеют недостатки, такие как высокая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 55-90 °С, значительным образованием шлама в процессе осаждения покрытий. Кроме того, в традиционных процессах фосфатирования из цинкфосфатных растворов, работающих при умеренных и пониженных рабочих температурах, обычно используют соли нитрита натрия в качестве ускоряющего агента.

Проведены исследования низкотемпературного процесса осаждения кристаллических фосфатных покрытий, позволяющего получать фосфатные слои с повышенной защитной способностью (ЗСА). Разработан низкотемпературный раствор фосфатирования, работающий при температуре 20-22 °С, позволяющий получать адгезионные фосфатные покрытия удельной массой 3,0 г/м², подходящие в качестве подслоя под лакокрасочные покрытия. Определено, что при комнатной температуре покрытия, обладающие оптимальными характеристиками с защитной способностью 20 секунд формируются за 10 минут процесса.

Установлена возможность использовать в качестве активатора фосфатирования водную дисперсию наночастиц алмазов концентрацией 0,1 г/л для повышения защитных характеристик фосфатного покрытия. Показано, что использование данного активатора приводит к увеличению защитной способности покрытий с 20 до 35 секунд при незначительном увеличении удельной массы фосфатного слоя до 3,2 г/м² при предварительной выдержке 30 секунд в данной водной дисперсии. Таким образом, данный состав активации возможно использовать в качестве замены традиционного промышленного активатора АФ-4.

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

Литература

1. Peng-Tao. Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No.9. p. 134-137.
2. T.S.N. Sankara Narayanan. Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No. 9. p. 134-152.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф. Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 3. С. 48-52.

МОДЕЛЬ ПРЕДСКАЗАНИЯ СКОРОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА СЛУЧАЙНОГО ЛЕСА

М.А. Малеева, А.И. Маршаков, Ю.М. Панченко

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: marina.maleeva@gmail.com

Коррозия металлов в атмосферных условиях зависит от многочисленных климатических и аэрохимических факторов природной среды. На основании проведенных натурных испытаний по всему миру была получена база данных со среднегодовыми параметрами атмосферы и откликом в виде потерь металла за первый год испытаний. На основании этой базы данных были разработаны функции «доза-ответ» (ФДО), которые стали стандартом в области прогнозирования атмосферной коррозии [1]. Однако продолжают попытки решения задачи прогноза с помощью различных алгоритмов машинного обучения. В данной работе использовался алгоритм «случайного леса».

Алгоритм «случайного леса» был разработан в 2001 году Брейманом [2]. Случайные леса - это ансамблевый метод машинного обучения для проведения классификации (и регрессии), суть которого заключается в построении на стадии обучения множества решающих деревьев, каждое из которых способно дать ответ на стадии оценки нового набора данных. Финальное решение принимается голосованием.

В работе использована база данных RU + UN/ECE + Micat, в которой содержатся данные о среднегодовой температуре, влажности, содержании SO₂ и количестве выпавших осадков, а также потери металла вследствие коррозии в течение одного года в разных точках земного шара. Предварительная оценка данных показала, что наибольшее влияние на целевой показатель оказывает концентрация SO₂ в атмосфере.

Данные для обучения и тестирования делились на две части в пропорции 3:1 случайным образом методом бутстрепа. Критерием разбиения служило значение среднеквадратичной ошибки. Случайный лес содержал в себе 100 деревьев. Разделение вели по двум случайным признакам. Корреляцию между реальными и предсказанными данными оценивали с помощью параметра R², который для тестового набора составил 0,75. Наибольшую важность при прогнозе алгоритм присвоил концентрации SO₂ в атмосфере и температуре. Остальные два признака имеют меньшее влияние на результат предсказания.

Результат предсказания случайного леса сравнивали с результатами модели ФДО на одной и той же выборке данных с помощью средней абсолютной ошибки (MAE). Данный параметр показывает, на сколько г/м² модель ошибается в своем предсказании. Получили, что модель случайного леса предсказывает потери металла в первый год испытаний с меньшей ошибкой.

Литература

1. ISO 9223:2012(E). Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determination and estimation; 2012.
2. Breiman L. // Machine Learning. – 2001. V. 45. – P. 5.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ И БЕНЗОТРИАЗОЛА

Н.Г. Нафикова¹, М.Ю. Санина², С.А. Калужина¹

1 – Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

2 – Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

e-mail: nng2110@mail.ru

В условиях эксплуатации технологического оборудования из сплавов на основе железа, контактирующего с постоянным или мало обновляемым объёмом агрессивного раствора, возможно снижение скорости его коррозионного разрушения путём непосредственной обработки электролита. Одним из наиболее распространенных и эффективных способов такой обработки является введение ингибиторов непосредственно в раствор [1]. Широкое распространение для этой цели нашли гетероциклические соединения ряда азолов, в частности бензотриазол [2].

В настоящей работе с использованием комплекса физико-химических методов (вольтамперометрии, оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного микроанализа (РСМ)) рассмотрено анодное поведение железа в щелочных средах ($\text{pH} = 12$) в присутствии перхлорат-ионов и бензотриазола.

Полученные данные подтверждают, что пассивное состояние железа во всех рабочих растворах связано с наличием на его поверхности оксидно-гидроксидного защитного слоя, который образуется при определенных потенциалах за счёт взаимодействия железа и пассивирующих OH^- -ионов и имеет сложную структуру: $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2/\gamma\text{-FeOOH}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Присутствие в щелочном растворе перхлорат-ионов (0,015 – 0,050 М) вызывает локальную активацию железа, интенсивность которой увеличивается с концентрацией ClO_4^- . Активирующая способность перхлорат-ионов в растворе с $\text{C}(\text{ClO}_4^-) = 0,05$ М проявляется уже при потенциале $E < 0,01$ В (н.в.э.). При этом система остается метастабильной до $E < 0,80$ В (н.в.э.), а при $E > 0,80$ В (н.в.э.) активируется. Локальный характер депассивации электрода обусловлен снижением защитных свойств оксидно-гидроксидного слоя, что происходит при замещении гидроксид-ионов на перхлорат-ионы. Высокая адсорбционная способность последних и их возможность образовывать устойчивые растворимые комплексы стимулирует анодный процесс с ростом потенциала. Введение в щелочно-перхлоратный раствор бензотриазола (в диапазоне концентраций $\text{C} = 1 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-3}$ М) вызывает ингибирование локального нарушения пассивного состояния железа. При $\text{C} < 10^{-3}$ М бензотриазол не препятствует локальной депассивации железа перхлорат-ионами (0,05 М), а при большей концентрации подавляет питтингообразование. Установленная ингибирующая способность бензотриазола определяется: 1) его склонностью к образованию хемосорбированных полимерных комплексов с железом, которые подавляют окисление и растворение последнего; 2) уменьшением активных центров на поверхности металла; 3) возможностью адсорбционного вытеснения анионов-активаторов с поверхности железа.

Литература

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Издательство Воронежского университета. – 1988. – 192 с.
2. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. – 2008. Т. 77. № 3. – С. 227.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ Fe(III) НА ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

А.В. Панова, Т.Э. Андреева, Я.Г. Авдеев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Изучено влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали 08Пс в 2 М HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ (20 и 60°C) промышленными ингибиторами коррозии (Солинг м. З, Солинг м. Л, ВПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 С, ПКУ-Э, катамин АБ) [1]. Ни один из исследованных ингибиторов кислотной коррозии не способен обеспечить эффективной защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl и H₂SO₄ в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III). В растворах H₃PO₄ (20 и 60°C), содержащих FePO₄, эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ингибитора коррозии только композицию ИФХАН-92 + KNCS. Еще перспективней по устойчивости к накоплению солей Fe(III) трехкомпонентная композиция ИФХАН-92 + KNCS + уротропин, которая позволяет защищать сталь в смесях HCl + H₃PO₄ и H₂SO₄ + H₃PO₄. Смеси кислот (HCl + H₃PO₄ и H₂SO₄ + H₃PO₄), содержащие эту композицию, могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальных HCl и H₂SO₄ при накоплении в них солей Fe(III).

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).

Литература

1. Авдеев Я.Г., Панова А.В., Андреева Т.Э., Кузнецов Ю.И. // *Коррозия: материалы, защита*. – 2019. № 11. – С. 32-40. doi: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-32-40.

МНОГОСЛОЙНЫЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЙ МАТЕРИАЛ С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ

**В.А. Грачев¹, А.Е. Розен², Ю.П. Перельгин², И.С. Лось²,
С.Ю. Киреев², В.А. Хорин²**

1 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина

Российской академии наук, Москва, Россия

2 - Пензенский государственный университет

e-mail: pyr@pnzgu.ru

Одним из наиболее опасных видов коррозионного разрушения является питтинговая коррозия, которой подвержены многие стали и сплавы. Питтинг развивается вследствие неоднородности химического состава металла или сплава, шероховатости поверхности, структурных несовершенств и неметаллических включений. Все известные способы защиты от питтинговой коррозии, а именно, добавление ингибиторов коррозии в реакционную среду, применение сталей и сплавов, легированных хромом и молибденом, имеют ограничения к применению и не всегда обеспечивают требуемую защиту в течение необходимого времени эксплуатации изделия, что может создавать экологическую опасность.

В 2008 г. учеными Пензенского государственного университета совместно с коллегами из Института структурной макрокинетики проблем материаловедения РАН был предложен и запатентован способ защиты от коррозии, названный авторами патента принципом «протекторной питтинг-защиты» [1].

Сущность предложенного способа состоит в следующем. Вместо монометалла или биметалла используют многослойный материал, который имеет по крайней мере три слоя. Многослойный композит может быть приспособлен для одностороннего или двустороннего контакта с агрессивной средой или средами, имеющими различный состав. Принципиально новым является расположение протектора между защищаемыми слоями.

Для многослойного композита в качестве материала первого (наружного) слоя, контактирующего с рабочей неокислительной средой, выбирается такой материал, который имеет достаточно высокую коррозионную стойкость и проявляет пассивность в данной среде. Материал второго слоя выбирается таким образом, чтобы величина его стационарного электрохимического потенциала в условиях контакта с рабочей средой была меньше стационарного электрохимического потенциала металла первого слоя. При достижении питтингом металла второго слоя последний становится анодом, а металл первого слоя – катодом, т.е. второй слой становится протектором.

Анализ результатов испытания образцов в 6 %-ном растворе хлорида железа (III) свидетельствует о высокой эффективности протектора. Массовый показатель коррозии K_m^- стали 08X18H10T снижается в условиях контакта более чем в 21 раз, в то время как для стали Ст3 происходит увеличение K_m^- в 2,5 раза.

Литература

1. Евразийский патент № 016878 ЕАПВ. Многослойный материал повышенной коррозионной стойкости (варианты) и способы его получения, С23F 13/06 В 32В 7/02/Розен А. Е., Лось И. С., Перельгин Ю. П., Первухин Л. Б., Гордополов Ю. А., Кирий Г. В., Абрамов П. И., Усатый С. Г., Крюков Д. Б., Первухина О. Л., Денисов И. В., Розен А. А. – Выдан 30.06.2012 ; приоритет от 26.09.2008.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ 12Х18Н10Т

Ш. Ражабов, С.С. Виноградова, А.Ю. Любишева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия*

e-mail: ysvet@kstu.ru

Стали широко используются в производстве изделий различного назначения (режущие, хирургические инструменты, пружины, иглы карбюратора, подшипники, крепежные детали, упругие элементы и т. д.) работающие в различных условиях, в том числе экстремально агрессивных средах, которые ускоряют химические процессы на поверхности. В связи с этим появляется задача по увеличению коррозионной стойкости. Для решения этой проблемы используются методы нанесения покрытия низкотемпературной плазмой. Это позволяет увеличить твердость и толщину поверхностного слоя, что обеспечивает наилучшие коррозионные свойства изделия [1].

В работе представлено влияние низкотемпературной плазмы на структуру, физико-химические свойства стали 12Х18Н10Т гравиметрическим методом и проводятся сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия и тесты на микротвердость. Проводятся исследование шероховатости стали 12Х18Н10Т до и после плазменной обработки образцов различной мощности ($P=1; 1,5; 2$ мВ).

Испытания проводились с использованием гальваностатического и потенциодинамического метода (в соответствии с ГОСТ 9.909–86) и заключались в измерении потенциала свободной коррозии и проведении гальваностатической и потенциодинамической поляризации образцов в водной среде типа упрощенной морской воды (3% NaCl) с последующим определением базисов питтингостойкости [2].

Было установлено, что шероховатость необработанных образцов по осям X, Y изменилась незначительно по сравнению с образцами обработанными плазмой.

В результате гальваностатического и потенциодинамического метода было выявлено, что при мощности обработки 1 и 1,5 кВт состояние поверхности ухудшается, а при 2 кВт происходит незначительное улучшение поверхности, что говорит о том, что нужно увеличивать мощность плазменной обработки при дальнейших исследованиях.

По результатам исследования кинетических закономерностей установлено, что коррозионный потенциал для образцов покрытых плазмой смещается в отрицательную сторону от значения -195,7 мВ до -290,6 мВ, ток коррозии на образце с мощностью 1 и 1,5 кВт увеличивается, при 2 кВт практически не изменяется относительно контрольного. Таким образом, кинетические закономерности подтвердили гальваностатический и потенциодинамический метод.

Литература

1. А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, В. А. Оковитый, Г. Ф. Громько Процессы формирования газотермических покрытий и их моделирование. – 2011. - 156 с.
2. ГОСТ 9.909–86 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях. М. - 1991. – 25 с.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ EIS

Ш. Ражабов, С.С. Виноградова, А.Н. Ахметова

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия*

e-mail: vsvet2000@mail.ru

Питтинговая коррозия нержавеющей стали хорошо изучена различными методами и техниками. Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) зарекомендовала себя как надежный метод *in situ* для изучения питтинговой коррозии разных металлов и металлических сплавов. Импедансная спектроскопия является неразрушающим методом и поэтому появляется возможность определить несколько параметров систем, например двухслойную емкость, для характеристики процессов на электроде и кинетику электрохимических процессов [1, 2].

В качестве коррозионной среды использовали боратный буферный раствор, т.к. при pH вблизи нейтрального значения он является базовым при изучении процессов пассивации и перепассивации.

Для описания процесса зарождения и развития питтингов были предложены три электрические эквивалентные схемы, так как процессу питтингообразования соответствует три области: область пассивности, образования метастабильных питтингов, область развития стабильных питтингов.

Для области пассивности предложена электрическая эквивалентная схема, содержащая две параллельные ветви, включающая: сопротивление раствора; емкость двойного электрического слоя; СРЕ постоянный фазовый элемент; сопротивление переноса заряда; сопротивление пассивной пленки [3].

Для области образования метастабильных питтингов предложена схема, содержащая три параллельные ветви, соответствующих импедансам поверхности области не затронутой питтинговой коррозией, области зарождения питтинга и область неактивных питтингов [2].

Для области развития стабильных питтингов предложена схема [1], содержащая поляризационное сопротивление и емкость пассивной поверхности, сопротивление питтингов, которое указывает на скорость роста питтингов, емкость доли поверхности, занятой питтингами, элемент, описывающий трансмиссионную линию.

Использование зависимостей импеданс-потенциал и диаграмм Найквиста позволяет по изменению формы годографа импеданса определить положение границы пассивного и локально-активного состояния поверхности хромоникелевых сталей. Поэтому для обнаружения момента перехода поверхности металла из пассивного состояния в состояние питтингозарождения использовали 3D график зависимости импеданс-потенциал.

Литература

1. Lasia A. // Springer, New York. - 2014. - 367 pp.
2. Jia Z., Du C., Li C., Yi Z., Li X. // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2011. - V. 18. - № 1. - P. 48 - 54.
3. Cesiulis H., Tsyntsaru N., Ramanavicius A. and Ragoisha G. // Springer International Publishing Switzerland. – 2016. – 42 pp.

АДСОРБЦИЯ АЛКИЛФОСФОНАТОВ НА ЦИНКЕ И ИХ ПАССИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

Г.В. Редькина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, Л.П. Казанский

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: GVRedkina@mail.ru

Высокая реакционная способность алкилфосфоновых кислот и их солей (АФ) и относительная гидрофильность наряду с низкой токсичностью позволяет использовать их для создания на поверхности металлов или их оксидов тонких пассивирующих пленок. АФ образуют на поверхности металлов плотные, хорошо упакованные самоорганизующиеся монослои (СОМ), препятствуя коррозии важнейших конструкционных металлов (Fe, Al, Cu, Zn) и их сплавов [1, 2]. Количество исследований пассивации цинка в присутствии АФ невелико и в основном они касаются модификации поверхности оксида цинка [3, 4]. Кроме того, авторы, исследуя формирование СОМ АФ, часто не проводят прямых коррозионных или электрохимических испытаний, что не позволяет оценить защитные свойства образующихся слоев. Вместе с тем успешное использование АФ для модификации поверхности цинка и его оксида позволяет предположить и повышение коррозионной стойкости цинка в присутствии АФ.

В этой связи в настоящей работе изучены особенности адсорбции и пассивирующего действия натриевых солей децил- и додецилфосфоновой кислот ($C_{10}PNa_2$ и $C_{12}PNa_2$) по отношению к цинку в нейтральном боратном буферном растворе с pH 7,4, содержащем 1 мМ NaCl. Исследования проводили комплексом коррозионных, электрохимических и физических методов на цинке марки Ц0. Для выявления роли поверхностного оксида на формирование слоев АФ и их защитные свойства пассивацию цинка изучали на: естественно-окисленной на воздухе поверхности в условиях свободной коррозии; предварительно анодно-окисленной поверхности с одновременной анодной поляризацией; предварительно катодно-восстановленной поверхности совместно с катодной поляризацией.

В присутствии АФ формируются наноразмерные пассивные пленки, повышающие устойчивость цинка во влажной атмосфере и препятствующие локальной депассивации хлорид-ионами в нейтральном растворе. Пассивирующее действие $C_{10}PNa_2$ и $C_{12}PNa_2$ наиболее выражено на свободной от оксидов поверхности цинка. В случае наличия оксидной пленки на цинке существенное влияние на пассивацию АФ оказывает ее состав и структура. Установлена хемосорбция $C_{10}PNa_2$ и $C_{12}PNa_2$ на восстановленной поверхности цинка, которая описывается уравнением Темкина ($(-\Delta G_a^\circ) = 75,86$ и $88,70$ кДж/моль соответственно). Тонкие пленки, образующихся на окисленной (на воздухе и в растворе) и восстановленной поверхности цинка в растворе $C_{12}PNa_2$ состоят из ZnO, Zn(OH)₂ и комплекса $[C_{12}PZn]$ с соотношением $[C_{12}P]^{2-} : Zn^{2+} \approx 1 : 1$. Наибольшая толщина слоя $[C_{12}PZn]$ наблюдается при пассивации $C_{12}PNa_2$ предварительно катодно-восстановленного или естественно-окисленного на воздухе цинка, что наряду с наименьшей толщиной оксидно-гидроксидного слоя, по-видимому, и обуславливает высокие защитные свойства формирующихся в этих условиях пленок.

Литература

1. Mingalyov P.G. and Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. – 2006. V. 75. – P. 541-557.
2. Kuznetsov Yu. I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2017. V.6. – P. 384-427.
3. Quiñones R., Raman A., Luliucci R.J. // Thin Solid Films. – 2014. V. 565. – P. 155-164.
4. Perkins C.L. // J. Phys. Chem. – 2009. V.113. – P. 18276-18286.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД31 НА ЕГО СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИЮ И ЗАЩИТУ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: semal1990@mail.ru

Коррозионную устойчивость алюминия и его сплавов можно повысить, формируя на их поверхности супергидрофобные (СГФ) покрытия [1, 2]. Как правило, получение СГФ поверхностей включает две стадии [1]: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем её модифицирование в растворах гидрофобизирующих агентов, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи. Однако наиболее простым способом достижения СГФ состояния на различных металлах является применение этанольных растворов стеариновой кислоты (СК), поскольку наличие длинного алкильного радикала в её молекуле предполагает высокую гидрофобность [2, 3].

В настоящей работе продолжены [3, 4] исследования получения СГФ покрытий на поверхности сплава АД31 с использованием СК, триалкоксисиланов (ТАС) и октадецилфосфоновой кислоты (ОДФК). Проведена сравнительная оценка влияния различных методов предварительной подготовки поверхности сплава (кратковременное травление в NaOH, хим. осаждение меди и лазерная обработка) на его последующую модификацию в растворах СГФ агентов.

Показано, что наиболее эффективным способом получения микроструктурной шероховатости является лазерная подготовка поверхности. Защитная способность формируемых покрытий оценена поляризационными измерениями, СЭИ и коррозионными испытаниями. Результаты деградации СГФ состояния в водном растворе и камере солевого тумана свидетельствуют о высокой стабильности пленок ОДФК перед СК и ТАС.

Литература

1. Voinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. - 2008, 77 (7), - P. 583-600.
2. Lv F.Y., Zhang P. Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates // Applied Surface Science, - 2014, 321, - P. 166-172.
3. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А. и др. Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкоксисиланами для его защиты от атмосферной коррозии // Журнал физической химии, - 2018, т. 92., № 4, - С. 512-521.
4. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid // Materials and Corrosion, 2020, 71, - P. 77-85.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПЛЁНОК НА ЦИНКЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДОДЕЦИЛФОСФОНАТА НАТРИЯ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И ИХ ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ

А.С. Сергиенко, Г.В. Редькина

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: sasha_sergienko@mail.ru

Активно развивающимся направлением в повышении коррозионной стойкости металлов является использование органических соединений, способных формировать на их поверхности самоорганизующиеся молекулярные слои. К таким ингибиторам коррозии (ИК) относятся алкилфосфоновые кислоты (АФ), наличие в молекулах которых реакционноспособной фосфоновой группы и гидрофобного углеводородного «хвоста» способствует их прочной адсорбции на поверхности многих металлов и их оксидов. В основном исследования особенностей модификации поверхности металлов АФ для повышения коррозионной устойчивости проводились на стали, титане и алюминии [1-3], на цинке таких работ крайне мало. Усилить действие АФ могут алкоксисиланы, которые также склонны к самоорганизации на поверхности различных металлов, придавая им противокоррозионные, адгезионные и гидрофобные свойства [4].

В работе исследована возможность повышения защитных свойств пленок, сформированных на цинке в присутствии додецилфосфоната натрия (ДДФН) триалкоксисиланами (ТАС) различного строения, в том числе с применением метода послойной пассивации. Оценено влияние условий получения покрытий на основе ДДФН и ТАС (перемешивание раствора, его состава и температура) и предварительной подготовки поверхности цинка с помощью лазерной обработки.

Показано, что эффективность защиты цинка от коррозии в хлоридсодержащем растворе и влажной атмосфере выше при совместном использовании ДДФН с ТАС, чем в случае использования индивидуальных ИК. Выявлены оптимальные, с точки зрения противокоррозионной эффективности, условия получения тонких покрытий на цинке в присутствии этих ИК. Установлено, что при послойной пассивации с ДДФН природа ТАС оказывает большое влияние на защитные свойства пленок и последовательность их формирования. Наиболее эффективна при ингибировании анодного растворения цинкового электрода в хлоридсодержащем водном растворе и коррозии во влажной атмосфере послойная обработка цинка ДДФН с октилтриэтоксисиланом. Изменение морфологии поверхности цинка путем лазерной обработки позволяет достичь ее супергидрофобизации при формировании таких фосфонат-силоксановых покрытий, повышая их защитные свойства и стабильность в атмосферных условиях.

Литература

1. Yu. I. Kuznetsov // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2017. № 6. – С. 384-427.
2. P.G. Mingalyov and G.V. Lisichkin // Russ. Chem. Rev. – 2006. № 75. – С. 541-557.
3. I. Milošev, M. Metikoš-Huković, Ž. Petrović // Mater. Sci. Eng. – 2012. № 32 – С. 2604-2616.
4. M.A. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva, T.A. Yurasova, // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2019. № 8 – С. 882-907.

БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1

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

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

e-mail: simonovamas11@rambler.ru

Недостатком магниевых сплавов является их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокими отрицательными значениями их стандартных потенциалов. Нанесение лакокрасочных покрытий является одним из наиболее распространенных способов защиты от коррозии изделий из магниевых сплавов. В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов широко используются хроматные покрытия. Основным недостатком растворов хроматирования является их высокая токсичность, обусловленная использованием соединений шестивалентного хрома. В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на магнии и его сплавах все чаще используются наноразмерные конверсионные титан-, цирконийсодержащие и церийсодержащие покрытия [1].

В ходе данной работы проводились экспериментальные исследования по получению новых покрытий на магниевом сплаве МА2-1, изучению их физико-химических свойств и возможности замены их в качестве альтернативы хроматным покрытиям.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов растворов, в которых удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью, а также рабочие параметры процессов.

Были проведены коррозионные испытания окрашенных полиэфирной порошковой краской магниевых образцов с разрабатываемыми адгезионными покрытиями в сравнении с хроматным по международному стандарту ASTM B117. Испытания показали, что разработанные конверсионные покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2 мм после 200 часов испытаний в 5% NaCl. Кроме того, результаты свидетельствуют, что несмотря на меньшую толщину, они по защитным характеристикам не уступают хроматным покрытиям.

Определена адгезия лакокрасочных покрытий с адгезионным титан-, цирконийсодержащим, а также церийсодержащим подслоем на магниевых сплавах до и после коррозионных испытаний. Установлено, что ЛКП с данными адгезионными подслоями обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с ЛКП с хроматным адгезионным подслоем. Адгезия ЛКП с титан-, цирконийсодержащим подслоем после коррозионных испытаний снижается лишь на 3%, с церийсодержащим на 10%, с хроматным – на 18%.

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

Литература

1. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Аснис Н.А. // Цветные металлы. – 2019. № 10. – С. 66-71.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

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

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

e-mail: mariya.solopchuk.96@mail.ru

Широкое распространение кристаллических фосфатных покрытий для защиты металлов от коррозии обусловлено их уникальным комплексом свойств, таких как высокая прочность сцепления с металлической основой, высокая адсорбционная способность, высокие антифрикционные и экструзионные свойства, а также низкая электропроводность. Одним из основных недостатков растворов кристаллического фосфатирования является их высокая энергоёмкость, обусловленная повышенными рабочими температурами в пределах 50 – 75° С. Другим существенным недостатком является содержание токсичных ионов никеля в составе [1]. Настоящая работа посвящена разработке низкотемпературного раствора фосфатирования с содержанием более экологически безопасных ионов редкоземельных металлов (РЗМ) [2], таких как, лантан, неодим, иттрий и церий (III).

В качестве прототипа был выбран раствор кристаллического фосфатирования на основе концентрата КФ-7, содержащем (г/л): ZnO 9,94; H₃PO₄ 18,98; HNO₃ 7,93; Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,30; FeCl₃·6H₂O 0,28; pH 2, в котором за 12 мин формируются покрытия массой 5 – 10 г/м² и защитной способностью (ЗСА) 35 – 45 с. Установлено, что в базовом растворе, в котором ионы никеля заменены на катионы РЗМ (La³⁺, Nd³⁺, Y³⁺ и Ce³⁺) в концентрациях 0,06 – 0,15 г/л при температуре 70°С осаждаются покрытия с массой 4,5 – 9 г/м² и ЗСА 45 – 120 с. Однако, при снижении температуры раствора до 35°С происходит ухудшение качества покрытий, снижение их массы и защитной способности.

Установлено, что введение в раствор фосфатирования наряду с катионами РЗМ дополнительного ускорителя гидроксилamina позволяет снизить температуру раствора до 20°С без ухудшения характеристик покрытия. Кроме того, было показано, что осаждение покрытий в присутствии катионов РЗМ возможно без предварительной стадии активации без изменения свойств покрытий.

Таким образом, разработан низкотемпературный раствор (t 20°С) кристаллического противокоррозионного фосфатирования, содержащий катионы La³⁺ или Nd³⁺, позволяющий осаждать фосфатные покрытия массой 4,5 ÷ 4,9 г/м², которые могут быть использованы в сочетании ингибирующей пропиткой, а также разработан низкотемпературный раствор (t 20°С) кристаллического адгезионного фосфатирования, содержащий ионы Ce³⁺, позволяющий осаждать адгезионные фосфатные слои под ЛКП массой 3,5 – 3,8 г/м².

Литература

1. Фосфатирование: учеб. пособие/ Н. С. Григорян, Е. Ф. Акимова, Т. А. Ваграмян. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 92 с.
2. J.R. Koduru, L. P. Lingamdinne, S.K. Kailasa, T. Thenepalli. // Rare-Earth Metal Recovery for Green Technologies. Methods and Applications. 2020. P. 87-109.

ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

**Я.В. Толмачев, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян,
А.А. Папаева**

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

e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Благодаря наличию тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

Одним из способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности непрерывных пленок с водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению, которые придают материалу свойство супергидрофобности [1,2].

В настоящей работе разработан раствор для гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава Д16. Этот раствор содержит диметилсульфоксид и воду в соотношении 6:1, а также стеариновую или олеиновую кислоту в количестве 2-3 г/л.

Установлено, что покрытие, сформированное в данном растворе, характеризуется углом смачивания $\Theta_c = 151^\circ$ а в растворе, содержащем олеиновую кислоту $\Theta_c = 141^\circ$. Защитная способность покрытий, определяемая методом капли составляет 100 и 72 с соответственно.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана образцов сплава Д16 с гидрофобным покрытием показали, что разработанное покрытие выдерживает 150 ч в условиях соляного тумана до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный сплав начинает корродировать через 24 ч.

Установлено, что после экспозиции образцов с покрытием в камере соляного тумана в течение 130 ч поверхность еще сохраняет гидрофобные свойства, а после 180 ч происходит уменьшение краевого угла смачивания с 151° до 70° , что указывает на деградацию защитного покрытия. Следует обратить внимание, что поверхность сплава Д16 обработанная раствором на основе олеиновой кислоты теряет гидрофобность уже после 80 ч испытаний.

Наряду с этим, результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что даже, если покрытие на основе стеариновой кислоты теряет СГФ-свойства, оно продолжает обеспечивать высокую защиту сплава от коррозии: появление первого очага коррозии основы на образце наблюдалось лишь через 150 ч испытаний.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П. // Журнал физической химии. – 2018. Т. 92. № 4. – С. 512-521.
2. Dongmian Zang, Ruiwen Zhu, Wen Zhang, Jie Wu, Xinquan Yu, Youfa Zhang // Corrosion Science. – 2014. Vol. 83. P. 86-93.

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЯДА КОНТАКТНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР В АТМОСФЕРЕ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ПОМЕЩЕНИЙ

А.А. Урядников¹, В.И. Вигдорович¹, А.В. Дорохов², Н.А. Курьято²

1 – Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

2 - Всероссийский научно – исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия

e-mail: chemisttambov@mail.ru

Сельскохозяйственное производство широко использует оборудование, выполненное из различных конструкционных материалов: углеродистой стали, меди, латуни и др. При наличии контактов металлов различной природы возникают гальванические пары сталь/медь, сталь/латунь, сталь/алюминиевые сплавы, которые генерируют значительные электрические токи во влажной атмосфере. Генерирование парой электрического тока, приводит к растворению более активного металла – анода, материал катода поражается в результате общей и питтинговой коррозии.

Для подавления эффективности гальванических макропар, возникающих в процессе атмосферной коррозии, могут быть применены летучие ингибиторы. Они, растворяясь в фазовой пленке влаги и адсорбируясь на металлической поверхности, будут подавлять электродные процессы и коррозию, в целом, обусловленную как развитием фарадеевских токов, так и саморастворением составляющих моделей макропар.

Для коррозионных испытаний использованы комбинированные металлические образцы, состоявшие из внешнего металлического кольца диаметром 2,8 см, в которое посредством тугой посадки вставлялась шайба диаметром 2 см из металла иной природы, что моделировало коррозию макрогальванической пары. Толщина образца 0,3 см. Отношение рабочих поверхностей (S) составляло: $S_{\text{кольца}} : S_{\text{шайбы}} \approx 1 : 0,75$.

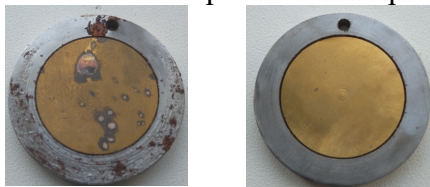


Рис.1 Вид модели макрогальванической пары сталь Ст3 /латунь Л62 после 10 сут коррозии в отсутствие (а) и в присутствии ИФХАН-114 (б) в атмосфере со 100% влажностью.

По подавлению общей коррозии защитная эффективность ИФХАН-114 в отсутствие и присутствии CO_2 близка практически для всех изученных типов пар. Анализ фотографий поверхности металлов – составляющих пары показывает, что в неингибированной среде на стали возникают многочисленные питтинги, а на латуни – язвы (рис.1 а). В ингибированной среде на поверхности металлов отсутствует локальное поражение поверхности и не образуются отложения продуктов коррозии (рис. 1 б).

Летучий ингибитор коррозии ИФХАН-114 является высокоэффективным замедлителем коррозии контактных гальванических пар на базе стали Ст3, меди М2 и латуни Л62 применительно к условиям животноводческих помещений, когда в воздухе находится единственный стимулятор коррозии из числа CO_2 , H_2S и NH_3 или любых два, или одновременно все три. Эффект торможения коррозии обусловлен подавлением саморастворения составляющих макропар в присутствии ингибитора.

Работа поддержана РНФ, проект № 18-16-00006

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Л.Е. Цыганкова^{1,2}, В.И. Вигдорович², М.Н. Урядникова¹

1 - Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

*2 - ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования
техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» Тамбов, Россия*

e-mail: vits21@mail.ru

На основе поляризационных измерений получены данные по коррозии и кинетике электродных процессов на стали Ст3 с супергидрофобным покрытием и без покрытия в имитате пластовой воды НАСЕ в присутствии добавок сероводорода (25 и 400 мг/л). Для получения покрытия рабочую поверхность текстурировали наносекундным ИК лазером с последующей гидрофобизацией фтороксисиланом (угол смачивания $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания $3 \pm 1^\circ$)[1]. Рассмотрено влияние продолжительности экспозиции электродов в растворе (0,25 – 168 ч) на кинетику электродных процессов и скорость коррозии стали. В растворе с 25 мг/л сероводорода в начальный момент коррозионные потенциалы электродов с покрытием и без покрытия имеют величины -0,25 В и -0,46 В соответственно. На электроде с супергидрофобным покрытием анодный процесс ионизации металла заторможен, а катодный процесс, наоборот, облегчен, по сравнению с незащищенной сталью. Коррозия стали лимитируется анодным процессом. С увеличением времени экспозиции электродов в растворе анодная реакция ускоряется, а катодная замедляется. Потенциалы коррозии смещаются в отрицательную сторону. Процесс протекает с катодным контролем. Супергидрофобное покрытие в данной среде обеспечивает снижение скорости коррозии стали в 6-17 раз по сравнению с незащищенным электродом в течение 5 суток. Через 144 час скорости коррозии обоих типов электродов выравниваются и с дальнейшим увеличением продолжительности испытаний это равенство сохраняется.

В среде с 400 мг/л H_2S в начальный момент потенциалы коррозии электродов с покрытием и без него имеют одинаковые значения -0,47 В. На защищенном электроде заторможены обе электродные реакции по сравнению с электродом без покрытия. В течение 4-х суток на электроде с покрытием замедляется анодная реакция и ускоряется катодная при смещении коррозионного потенциала в положительную сторону. Процесс протекает при анодном контроле. В течение последующих трех суток потенциал коррозии смещается в отрицательную сторону при ускорении анодной реакции и замедлении катодной. Процесс протекает с катодным контролем. Защитное покрытие обеспечивает снижение коррозионного тока в течение 6 суток в 6 – 10 раз, на 7-е сутки сохраняются незначительные преимущества гидрофобизированных образцов. Проанализированы причины небольшой защитной эффективности супергидрофобного покрытия, связанные с особенностями его формирования, характером коррозионной среды и условиями исследования.

Исследования выполнены при поддержке РНФ, проект № 18-16-00006

Литература

1. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser tailoring the surface chemistry and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings // Langmuir. 2018. V. 34(24). P. 7059 – 7066.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

В.В. Чернявина¹, А.Г. Бережная¹, Л.М. Астахова², М.Н. Мицкая²

1 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*2 – Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1*

e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Надежная эксплуатация и долговременная работа металлических конструкций и технологического оборудования является одной из важнейших современных задач. Ингибиторная является одной из простых и эффективных способов защиты металлов от коррозии.

Цель данной работы – сопоставительное исследование защитных свойств промышленных ингибиторов Акватек-50, В-2, Солинг, ВНПП-2В, Инвол-2 при коррозии низкоуглеродистой стали (Ст3) в 15% -ной соляной кислоте, а также ее смеси с 5%-ной плавиковой кислотой. Ранее ингибиторы серии ВНПП были исследованы в концентрированной соляной кислоте и ее смеси с плавиковой кислотой, а также средах, насыщенных диоксидом углерода [1,2].

В данной работе использованы методы: гравиметрический, температурно-кинетический, спектроскопии электрохимического импеданса, снятия поляризационных кривых и атомно-силовой микроскопии. Интервал концентраций промышленных ингибиторов и температуры составлял $0,01 \div 1\%$ и $25 \div 90^\circ \text{C}$ соответственно. Длительность коррозионных испытаний составляла от 1 часа до двадцати восьми суток.

Установлено, что растворение стали в растворах 15%-ной HCl с добавлением любого исследуемого ингибитора протекает равномерно. В растворах же 15% HCl + 5% HF наблюдается питтинговый характер поражения поверхности.

Установлено, что коррозия Ст3 в исследованных средах протекает в условиях кинетического контроля ($E_{\text{акт}} > 40 \text{ кДж/моль}$). Ингибиторы увеличивают величину эффективной энергии активации и блокируют поверхность стали. Защитный эффект в изучаемых раствора обусловлен образованием на поверхности металла наноразмерных (10-40 нм) плёнок ингибиторов. Высокая степень защиты 98-99 % для Ст3 обеспечивается использованием любого из исследованных ингибиторов при $C_{\text{инг}} \geq 0,3\%$ в солянокислом растворе высокой концентрации. Защитный эффект ингибиторов сохраняется при длительной выдержке электродов. Показано, что в солянокислых растворах, содержащих плавиковую кислоту, предпочтительно применение ингибиторов ВНПП-2В и ИНВОЛ-2, т.к. они препятствуют питтингообразованию.

По влиянию на частные электродные реакции все ингибиторы можно отнести к ингибиторам смешанного типа.

Литература

1. Бережная А.Г., Чернявина В.В., Крючкова О.Е. // Коррозия: материалы, защита. -2019. - №3, С.23.
2. Чернявина В.В., Бережная А.Г. // Коррозия: материалы, защита. -2014. - №5. С. 25.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ФОСФОНАТАМИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЕ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ КАРБОКСИЛАТОВ

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

e-mail: chirkunov@inbox.ru

Пассивирующие пленки органических ингибиторов способны обеспечивать защиту металлов и сплавов от атмосферной коррозии. Одним из путей усиления противокоррозионного действия таких пленок и снижения концентраций реагентов, используемых для их получения, является предварительная адсорбция или хемосорбция на поверхности металла соединений, обеспечивающих более прочную адсорбцию эффективных органических ингибиторов [1, 2].

Ранее [2, 3] было показано, что предварительная модификация поверхности низкоуглеродистой стали в растворах цинковых комплексов фосфоновых кислот повышает защитные свойства пленок карбоксилатных ингибиторов.

Исследование влияния температуры на эффективность модифицирующего действия цинкфосфонатов и последующей пассивации композициями на основе карбоксилатных ингибиторов коррозии показывает, что при использовании комплекса 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФЦ) более высокими защитными свойствами обладают пленки, полученные при $t = 60^{\circ}\text{C}$, в то время как в случае комплекса нитрилотриметиленфосфоновой кислоты оптимальна $t = 80^{\circ}\text{C}$. Пассивирующие слои, полученные на поверхности стали модифицированной НТФЦ, характеризуются большей эффективностью, обеспечивая наибольшее время до появления первых коррозионных поражений в условиях периодической конденсации влаги, превышающее 60 сут. При этом в качестве пассивирующей композиции оптимально применение эквимолярной смеси олеата натрия и винилтриметоксисилана. Эллипсометрические измерения показали, что суммарная толщина сформированных пленок не превышает нескольких десятков нанометров. Результаты коррозионных испытаний подтверждаются электрохимическими экспериментами (поляризационные потенциодинамические измерения и спектроскопия электрохимического импеданса). В частности показано, что при коррозионных испытаниях наиболее высоких защитных свойств можно ожидать от пленок, характеризующихся смещением потенциала локальной депассивации относительно естественно окисленного стального электрода в боратном буфере ($\text{pH } 7.4$) $\Delta E \geq 0.4$ В. В условиях натуральных коррозионных испытаний на Московской коррозионной станции пленки, полученные в результате модификации поверхности стали в растворе 8 мМ НТФЦ и последующей ее пассивации композицией 4 мМ олеата натрия и 4 мМ винилтриметоксисилана, обеспечивали полную защиту образцов в течение 56 сут.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 531.
2. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А. // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 12. – С. 1235.
3. Чугунов Д.О., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – № 9. – С. 17.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИГАНДА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ

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

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

e-mail: mashelukhin@gmail.com

Широкое применение цинковых покрытий для защиты стали от коррозии, обусловленное более электроотрицательным значением потенциала цинка по отношению к стали, затрудняется тем, что цинк обладает низкой коррозионной стойкостью в условиях агрессивной среды. Одним из способов решения данной проблемы является легирование цинковых покрытий металлами подгруппы железа, в частности никелем, что позволяет при содержании никеля в диапазоне 10-15 масс. % повысить коррозионную стойкость покрытия с сохранением электрохимического характера защиты стальной основы. Также стоит отметить, что процесс электроосаждения сплава Zn-Ni заданного состава затрудняется низким перенапряжением процесса выделения водорода на никелевых катодных участках на никеле, что в свою очередь серьезно снижает катодный выход по току. В связи с чем, для получения гальванических покрытий сплавом Zn-Ni используются щелочные электролиты, в которых металлы находятся в составе комплексных ионов, что позволяет сблизить потенциалы осаждения цинка и никеля.

В данной работе была исследована зависимость состава сплава покрытия от катодной плотности тока для широкого диапазона концентраций органического аминоксодержащего лиганда (ОАЛ) с молекулярной массой, не превышающей 1500 единиц.

Состав исследуемых растворов: Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,14 моль/л; NaOH 2,81; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,06; ОАЛ 0,12-0,96.

Установлено, что при малых концентрациях ОАЛ в растворе на низких плотностях тока наблюдается преимущественное осаждение никеля. Увеличение концентрации ОАЛ в растворе позволяет получать покрытия заданного состава как на низких, так и на высоких плотностях тока. Таким образом, поскольку на сложнопрофилированных деталях реализуется широкий диапазон плотностей тока, оптимальным является соотношение Ni/ОАЛ 1:10. Дальнейшее увеличение концентрации ОАЛ в растворе не целесообразно с технологической и экономической точки зрения.

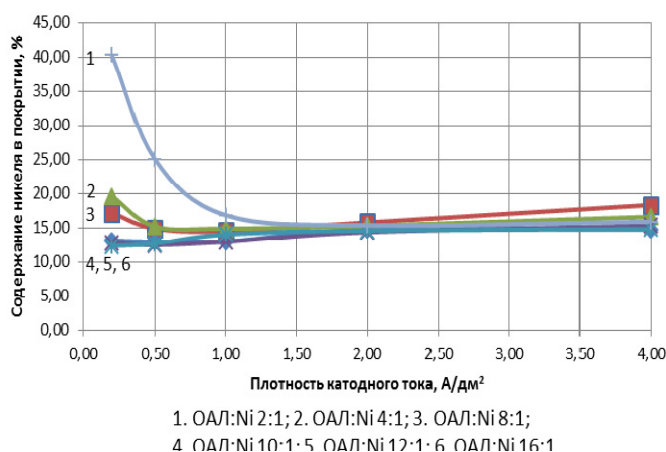


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различных мольных отношениях Ni/ОАЛ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

С.П. Шпанько, Е.Н. Сидоренко, К.Г. Абдулвахидов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: spscha@mail.ru

Ранее изучено защитное действие органических пленок, полученных адсорбционным методом на поверхности низколегированной стали из ингибированного раствора серной кислоты. В качестве ингибитора использовали органическое соединение класса бензимидазола, модифицированное хлорид и тиоцианат анионами. Переменные факторы – концентрация анионов в композиционном ингибиторе и время формирования органического слоя. Установлено, что увеличение концентрации галоидного иона способствует существенному росту коэффициента торможения коррозии стали. Зависимость степени защиты от концентрации тиоцианат анионов сложнее по причине возможного образования на поверхности стали хемосорбционного слоя и особенностей его структуры. Исследования морфологии поверхности пленок показали, что они представляют квазикристаллические ячеистые наслоения неправильной формы с четкими очертаниями границ, так называемые конгломераты из сросшихся глобул разной величины, формы и топографии расположения в зависимости от состава адсорбата и времени формирования пленки [1].

Независимо от природы анионов, их концентрации и времени опыта характер реверсивных вольтамперных характеристик органических пленок указывает на их высокую проводимость, которая имеет механизм прыжкового типа. С другой стороны, для органических материалов типичным является наличие различных групп релаксаторов. В этой связи, рассмотрено влияние повышенной проводимости на релаксационные процессы в пленках. Спектральный анализ электроемкости свежеприготовленных органических пленок показал высокие низкочастотные значения емкости (сотни микрофард). В области частот $10^2 - 10^6$ Гц наблюдается глубокая диэлектрическая дисперсия релаксационного типа, сопровождающаяся многократным спадом действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' с ростом частоты ν измерительного поля. В частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(\nu)$ наблюдается четко выраженный размытый минимум, а диаграмма Коула-Коула деформирована, что характерно для материалов с сильно развитыми релаксационными процессами и большой сквозной электропроводностью. Дополнительный эксперимент подтвердил индуктивный характер импеданса пленок.

Таким образом, исследованные органические пленки можно рассматривать как неупорядоченные системы с высокими антикоррозионными свойствами, большой сквозной инерционной электропроводностью, недебаевским спектром диэлектрической проницаемости, сильно развитыми релаксационными процессами и высокой фазочувствительностью.

Литература

1. Shpanko S.P., Sidorenko E.N., Kuznetsova K.G. Abdulkhaidov D.C. Obuhov D.S. // *Collective monograph. Proceedings of the 2018 International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications*, Nova Science Publishers. New York – 2019 – P. 13-19

СЕКЦИЯ 4

Современные электрохимические процессы и технологии

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-Mo-P

С.С. Адилова¹, Т.Е. Цупак¹, А.Б. Дровосеков², А.Д. Алиев²

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

*2 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

e-mail: sabina.adilova3@yandex.ru

Одной из главных проблем при химико-каталитическом получении покрытий Ni-Mo-P является сильное ингибирование автокаталитического процесса молибдат-ионами, вследствие чего осаждение таких сплавов из обычно применяемых цитратно-аммиачных растворов с заметной скоростью возможно лишь при очень низких концентрациях MoO_4^{2-} в них (не более 1 мМ). Такая низкая концентрация молибдат-ионов в растворе с одной стороны ограничивает возможность получения высокообогащенных молибденом сплавов Ni-Mo-P, а с другой – обуславливает необходимость частой корректировки раствора по ионам MoO_4^{2-} .

С целью расширения рабочего диапазона концентраций молибдат-ионов в растворе для химико-каталитического осаждения сплава Ni-Mo-P мы использовали пирофосфатно-аммиачный раствор следующего состава (М): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,27; NH_4Cl – 0,55; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,38; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8 - 16 мМ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 7 мМ; pH 10,0 (NH_4OH); $t = 80^\circ\text{C}$.

Применение пирофосфатно-аммиачного раствора позволило повысить концентрацию молибдата натрия до 16 мМ при скорости химико-каталитического осаждения от 12 до 20 мкм/ч. Выбор нижней границы диапазона концентраций молибдата натрия (8 мМ) обусловлен необходимостью поддержания стабильности раствора. Поскольку молибдат-ионы являются не только донорами молибдена, но и выступают стабилизатором процесса химико-каталитического восстановления, снижение концентрации молибдата натрия до 6 мМ и менее ухудшает стабильность раствора.

Все полученные покрытия Ni-Mo-P были полублестящими по внешнему виду, практически не имели питтингов. Микроскопическое исследование показало, что покрытия Ni-Mo-P имеют глобулярную морфологию, характерную для химико-каталитически осажденных сплавов Ni-P.

В зависимости от концентрации молибдата натрия в пирофосфатно-аммиачном растворе из последнего осаждаются покрытия Ni-Mo-P с содержанием молибдена 3,5 - 7,4 ат.% и фосфора 2,6 - 3,5 ат.%. Причем, содержания молибдена и фосфора в покрытиях изменяются антибатно – при увеличении концентрации молибдата натрия в растворе содержание молибдена в покрытиях растет, а содержание фосфора, напротив, снижается. Метод ЭСХА показал, что уже на глубине 1 нм от поверхности практически весь молибден в покрытиях содержится в восстановленном до металла состоянии. Фосфор присутствует в покрытиях в виде монофосфида никеля Ni-P.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа покрытия Ni-Mo-P имеют нанокристаллическое строение. На дифрактограммах фиксируется лишь пик никеля (111) достаточно высокой интенсивности. Рассчитанный характерный размер ОКР незначительно возрастает (от 25 до 34 нм) при увеличении содержания молибдена в сплаве.

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ЭЛЕКТРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ВОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ – ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Д.Д. Вахнин, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: krav280937@yandex.ru

Ранее [1] предложена макрокинетическая модель восстановления кислорода на металл-ионообменных наноконкомпозитах при электрохимической поляризации, в основу которой положено представление о локализации электрохимического процесса восстановления кислорода на поверхности и химического, протекающего за счет окисления наночастиц металла в глубине материала. На этой основе предложена электродинамическая модель редокс-сорбции кислорода из воды на зернистых слоях металл-ионообменных наноконкомпозитов [2]. Особенностью является одновременное описание процесса восстановления кислорода по электрохимическому и химическому маршрутам. В связи с неоднородным окислением наночастиц металла кислородом проведен учет меняющегося по высоте и во времени омического сопротивления зернистого слоя наноконкомпозита.

Зная общий ток на реакторе I , можно рассчитать распределение этого тока по слоям, расположенным на разной высоте (т.е. каждую величину I_i), пользуясь формулой (1). Очевидно, что на распределение тока влияет только отношение сопротивлений R_{NC} окисленного (степень окисления α_i) и восстановленного наноконкомпозита NC.

$$I_i = I \frac{\sum [\alpha_i + \bar{R}_{NC}(1 - \alpha_i)]}{\alpha_i + \bar{R}_{NC}(1 - \alpha_i)}, \text{ где } \bar{R}_{NC} = \frac{R_{NC}(0)}{R_{NC}(1)}. \quad (1)$$

Создан семиступенчатый электрохимический блок деоксигенатора с последовательными ступенями с засыпкой зернистым слоем наноконкомпозитом и химический блок в виде колонки с насыпным зернистым слоем наноконкомпозита без электрохимической поляризации. В электрохимическом блоке удаление растворенного кислорода в протекающей воде через зернистый слой катодно поляризованного наноконкомпозита происходит на ~ 93 %. В химическом блоке происходит дополнительное более глубокое удаление кислорода из воды на ~ 7 %, а на выходе из деоксигенатора состоящего из электрохимического и химического блоков кислородный датчик фиксирует постоянные показания 0.00 мг/дм^3 . В результате остаточное содержание кислорода в воде в открытой проточной системе составляет $<10 \text{ мкг/дм}^3$ ($<10 \text{ ppb}$). Теоретический расчет показывает, что такой уровень сохраняется при заданных геометрических параметрах в течение $6,2 \cdot 10^4$ ч.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 20-08-00404а).

Литература

1. Полянский Л.Н. и др. // Журнал физической химии. – 2016 Т. 90, № 9. – С. 1414.
2. Кравченко Т.А. и др. // Российские нанотехнологии. – 2019. Т. 14, № 11-12. – С. 15.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ФЕРРИТОВ

**А.Д. Калистратова, Д.М. Геймадинова, И.О. Григорьева,
А.Ф. Дресвянников**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

e-mail: a.kalislk@mail.ru

Гексагональные ферриты М-типа, в частности гексаферриты стронция и бария, занимают особое место среди магнитных материалов, доминируют на рынке постоянных магнитов и широко применяются в радиотехнике, радиоэлектронике, вычислительной технике. Известны различные методы синтеза ферритовых материалов, наиболее популярными из которых являются золь-гель технология, химическое соосаждение, гидротермальный синтез, керамический метод. Предлагается также использовать электрохимический подход [1-2], основанный на анодном растворении электродов из железа или низкоуглеродистой стали. Такой подход упрощает традиционные способы синтеза и позволяет получать высокодисперсные ферритовые порошки, эффективно управлять процессом синтеза и физико-химическими свойствами продукта.

В данной работе исследован процесс электрохимического окисления железа (99,0%) в водных солевых растворах, установлено влияние условий электролиза на интенсивность анодного растворения металла, показана возможность электрохимического получения ферритов стронция и бария.

В результате анодного окисления железа и последующей термообработки продукта растворения получены дисперсные порошки, фазовый состав которых исследован с применением методов рентгенофазового анализа. Показано влияние режима электролиза, состава электролита и условий термообработки на формирование фазового состава синтезированных образцов.

Установлено, что низкотемпературная обработка при 80 °С образцов, полученных электролизом постоянным током в растворе, содержащий хлорид- и нитрат-ионы, приводит к формированию дисперсного материала, представляющего собой смесь оксигидроксида железа со структурой гетита и оксидов железа – гематита и магнетита. Повышение температуры прокаливания до 1200 °С способствует кристаллизации других фаз, в составе продукта идентифицировано наличие преимущественно ферритных фаз (гексаферрит и моноферрит) с небольшой долей гематита.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности управления скоростью анодных реакций и составом продуктов электрохимического окисления железа путем изменения параметров электролиза, состава раствора и режима последующей термической обработки.

Литература

1. Starowicz M., Starowicz P., Zukrowski J., Przewoznik J., Lemanski A., Kapusta C., Banas J. // J. Nanopart. Res. – 2011. V. 13. No 12. – P. 7167.
2. Шевелев А.В., Макаров В.М., Шипилин М.А., Яманина Н.С., Шипилин А.М., Калаева С.З. Патент РФ № 2554200. – 2015.

ДИАГНОСТИКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМА.

А.Л. Ключев^{1*}, А.Д. Волкова², А.Д. Давыдов¹

*1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

*2 – Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Москва, Россия*

e-mail: klyuevchem@mail.ru

С помощью метода электрохимической шумовой спектроскопии были исследованы никелевые покрытия различного состава и способа нанесения, подвергающиеся коррозии в 3%-ом растворе хлорида натрия. Рассчитаны спектры Чебышева электрохимического шума. После этого по двухэлектродной схеме были получены спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот 1 МГц-0.01Гц. Затем измерялось поляризационное сопротивление методом линейной развертки проводилось в диапазоне от +50 мВ до -50 мВ относительно напряжения разомкнутой цепи со скоростью 1мВ/с. Полученный набор данных анализировался, и с помощью статистических тестов производился поиск корреляционных зависимостей между значениями, полученными разными методами. Показано, что с помощью электрохимической шумовой спектроскопии можно различить никельсодержащие покрытия, нанесенные электрохимическим и химическим способом.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО АППАРАТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

С.И. Лазарев¹, Д.Н. Коновалов¹, С.В Ковалев^{1,2}, П. Луа^{1,3}, А.А. Левин¹

*1 – Тамбовский государственный технический университет,
Технологический институт, Тамбов, Россия*

*2 – Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Институт
математики, физики и информационных технологий, Тамбов, Россия*

*3 – Университет Конакри им. Гамаль Абдель Насер,
Политехнический институт, Конакри, Гвинея*

e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Одним из высокоэффективных методов очистки, разделения, концентрирования технологических растворов и сточных вод, образующихся на промышленных производствах, предприятиях аграрного сектора, гальванических линиях, является электрохимический мембранный метод. Тем не менее, на производствах этот метод мало используется, так как существует ряд сопутствующих проблем внедрения данной технологии.

Электрохимические мембранные процессы являются финишной очисткой, т. е. требуют предварительной фильтрации, применения химических и других методов. Мало того, использование электрохимических мембранных аппаратов, требует детальной проработки современных конструкций этих устройств, изучения электрохимических, кинетических и структурных характеристик применяемых мембран.

Аналогом предлагаемой конструкции плоскокамерного электрохимического мембранного аппарата для разделения, концентрирования и очистки растворов методами электромикрофильтрации, электроультрафильтрации, электронанофильтрации, электроосмофильтрации, который может быть использован в химической, машиностроительной, пищевой, автомобилестроительной промышленности, аграрном секторе и т. п., является электробаромембранный аппарат, приведенный в работе [1]. Он представляет собой многокамерный аппарат, состоящий из диэлектрических камер корпуса, пористого анода и катода, прианодной и прикатодной мембран. Недостатками являются: малая площадь разделения при высоких энергозатратах на процесс разделения. Эти недостатки частично устранены в прототипе. Прототипом данной конструкции является электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа, конструкция которого приведена в патенте [2].

Технический результат предлагаемого нами плоскокамерного электрохимического мембранного аппарата выражается увеличением качества и повышением эффективности разделения раствора, обеспечением равномерной площади прикатодных, прианодных мембран при разделении растворов, снижением гидравлического сопротивления в каналах для отвода прикатодного, прианодного пермеата соответственно, за счет изменения конструкции. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

Литература

1. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Ковалева О.А., Коновалов Д.Н. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2019. № 5. - С. 3-7.
2. Патент RU 2718402 С1, 02.04.2020. Бюлл. № 10.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН

А.А. Левин, С.И. Лазарев, О.А. Абоносимов

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Анализируя существующие методы разделения технологических растворов от ионов тяжелых металлов можно отметить, что наибольший успех достигается при применении методов мембранного разделения, в частности обратного осмоса, ультрафильтрации и электрохимических мембранных процессов [1,2].

Одним из основных параметров, характеризующих эффективность процесса при мембранном разделении, является коэффициент задержания мембраны. Для исследования использовали электрохимическую мембранную установку, рабочей частью которой служит плоско-камерная ячейка. Методика проведения и результаты экспериментальных исследований подробно представлены в работе [3].

Для теоретического расчета коэффициента задержания с наложением электрического потенциала было получено выражение следующего вида:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 k_p} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{k_2 J k_p i \eta}{D k_p i \eta} \right) \right]} \exp(-k_3 J) \quad (1)$$

где k_1, k_2, k_3 – эмпирические коэффициенты; J – удельный поток растворителя, $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$; k_p – коэффициент равновесного распределения; i – плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$; η – выход по току; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

В таблице 1 представлены значения эмпирических коэффициентов для уравнения 1.

Таблица 1

Раствор	Мембрана	k_1	k_2	k_3
FeSO ₄	МГА-95 (прианодная)	0,32	1,29	1,07
	МГА-95 (прикатодная)	0,22	1,24	1,00
	МГА-100 (прианодная)	2,33	0,52	11,40
	МГА-100 (прикатодная)	2,24	0,26	10,25
MnSO ₄	МГА-95 (прианодная)	0,055	1,014	32,12
	МГА-95 (прикатодная)	0,084	1,007	27,72
	МГА-100 (прианодная)	4,13	0,26	1,07
	МГА-100 (прикатодная)	6,25	0,17	1,26

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

Литература

1. Дубяга В. П., Бесфамильный И. Б. // Крит. технологии. Мембраны. –2005. № 3. – С.11-16.
2. Lazarev S. I., Kovalev S. V. // Chemical and Petroleum Engineering. –2019. Vol. 53. No. 1–2. P. 114-121.
3. Акулинчев А.М., Абоносимов О.А., Лазарев С.И. // Вестник ТГТУ. – 2017. Т.23. №1. – С. 120-128.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТА

А.Д. Напреева, А.С. Ненашева, А.М. Гайдукова

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

e-mail: alinanapreeva@mail.ru

Известно, что активные угли являются универсальными адсорбционными материалами с уникальными сорбционными свойствами. Их применяют, главным образом, в технологиях очистки сточных вод и водоподготовки [1]. В последнее время все более распространенной становится технология «углевания» [2], которая заключается во введении адсорбента непосредственно в объем обрабатываемой воды. Возникает необходимость решения проблемы отделения углеродного материала от очищаемой жидкости. В качестве перспективного направления предлагается метод электрофлотации, который позволит достаточно быстро (10 мин) без применения дорогостоящих реагентов очистить воду до ПДК. Для повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения предлагается применять коагулянт FeCl_3 .

В качестве объектов исследования выбраны порошковые угли марок «ОУ-А», «УАФ» и зерненный уголь марки «МеКС-О» (производство «ЭНПО «Неорганика»).

Таблица 1 – Влияние коагулянта на извлечение углеродных материалов из водных растворов электрофлотационным методом

Марка угля	Степень извлечения угля после электрофлотации α , %							
	рН							
	4		5		6		7	
	-*	Fe^{3+}	-*	Fe^{3+}	-*	Fe^{3+}	-*	Fe^{3+}
ОУ-А	4	93	7	32	3	6	6	3
МеКС-О	65	83	53	78	48	59	32	50
УАФ	0	92	0	46	0	42	0	2

$i_v = 0,4 \text{ А/л}$; $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$; $c(\text{АУ}) = 200 \text{ мг/л}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 25 \text{ мг/л}$, $\tau = 10 \text{ мин}$

Из полученных результатов видно, что присутствие хлористого железа (III) способствует повышению эффективности процесса извлечения активных углей из раствора методом электрофлотации. При введении коагулянта в кислой среде (рН=4) порошковые угли извлекаются на 92-93%, зерненный уголь – на 83%. Стоит отметить, что процесс электрофлотации сопровождался образованием пены на поверхности раствора с включениями частиц угля и желтых хлопьев, что указывает также на извлечение самого коагулянта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект 3-2020-003).

Литература

1. Мухин В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В.М. Мухин, В.Н. Клушин / – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
2. Иванец М.Г., Гришпан Д.Д. [и др.] Очистка сточных вод различного состава модифицированными угольными сорбентами // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя «Хімічных навук». 2011. – № 3. – С. 70-75.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЛИТИЯ

**Д.С. Нугайбекова, М.Н. Бигимова И.О. Григорьева,
А.Ф. Дресвянников**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия*

e-mail: dayana-nugaibekova@mail.ru

Разработка экологически безопасных, простых и доступных способов синтеза предшественников оксидных систем и керамических материалов является актуальной задачей в современном материаловедении. Электрохимические методы [1-2] являются достаточно эффективными для получения дисперсных продуктов высокой чистоты с воспроизводимыми и регулируемыми параметрами (фазовый и химический состав, морфология, форма и определенный диапазон размеров частиц).

В работе исследован процесс совместного анодного растворения алюминия А5 (99,50%) и титана ВТ1-0 (98,33%) в составе комбинированного электрода (жесткий стабильный электрический контакт металлов) в растворах хлорида лития. Показано, что интенсивность окисления алюминиевой и титановой составляющих комбинированного анода определяется соотношением их рабочих поверхностей, величиной приложенного тока и концентрацией раствора хлорида лития. Предложен электрохимический способ синтеза высокодисперсных оксидных соединений алюминия, лития и титана путем электролиза с использованием комбинированного анода Al-Ti в водной среде с последующей термической обработкой продукта растворения.

При электролизе постоянным током в коаксиальном электролизере (узкоцилиндрический катод из нержавеющей стали) и термообработки полученного осадка формируются хорошо закристаллизованные дисперсные композиции, элементный и фазовый состав которых зависит от условий проведения процесса (концентрация электролита, плотность приложенного анодного тока, соотношение рабочих поверхностей алюминия и титана). По данным РФА при электролизе в растворе 5.0 М LiCl ($j = 150 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 60 \text{ мин}$, $S(\text{Al}): S(\text{Ti}) = 10:1$) и последующем прокаливании осадка при 80 °С образуются двойные гидроксиды алюминия и лития $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) и некоторое количество оксида титана со структурой анатаза. При высокотемпературном воздействии (1100 °С) формируется алюминат лития LiAl_5O_8 и оксид титана со структурой рутила.

Предложенная технология синтеза оксидных систем проста в использовании, не представляет больших энерго- и трудоемких затрат и открывает возможность замены дорогостоящих методов их получения на более дешевые. Регулирование параметров процесса и концентрации электролита позволяет получать продукты высокой чистоты и с заданными физико-химическими свойствами.

Литература

1. Starowicz M., Starowicz P., Stypula B. // J. Solid State Electrochem. – 2014. V. 18. No 12. – P. 3065.
2. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Хайруллина Л.Р., Назипов Р.А., Петрова Е.В. // Физика и химия стекла. – 2016. Т. 42. № 6. – С. 783.

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

**Е.Ю. Писаревская¹, А.Л. Ключев¹, И.И. Колесниченко¹, А.А. Аверин¹,
А.М. Горбунов¹, О.Н. Ефимов², В.Н. Андреев¹**

*1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, Москва, Россия*

2 – Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: elena_pisarevska@bk.ru

Для получения многофункционального электроактивного материала изучались способы иммобилизации кремневольфрамовой кислоты (SiW) на электродах. Предложено электрохимическое соосаждение SiW с поли-о-фенилендиамином (PPD), причем наиболее эффективно оно проходит на пленке оксида графена (GO). GO выступает в качестве катализатора, одновременно восстанавливаясь. Получается электроактивный композит RGO-PPD-SiW, состав которого подтвержден с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также спектров ИК и КР. Композит RGO-PPD-SiW изучен методом импедансной спектроскопии, была предложена эквивалентная схема. Показано, что в ряду PPD → RGO-PPD → RGO-PPD-SiW сопротивление пленки R_f падает. Транспортные свойства (скорость диффузии протонов в толще пленки) также лучше в RGO-PPD-SiW. Это дало возможность ожидать, что композит RGO-PPD-SiW обладает лучшими электрокаталитическими свойствами, по сравнению с PPD и композитом RGO-PPD, что подтверждено на примере редокс-переходов $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ и п-бензохинон/гидрохинон (Q/HQ) на электродах, модифицированных чистым PPD и композитами RGO-PPD-SiW и RGO-PPD.

RGO-PPD-SiW электроактивен не только в кислой среде, но и в физиологическом растворе. При введении в физраствор местного анестетика амидного ряда (лидокаина, наропина или хирокаина), происходит моментальное изменение ЦВА.

Изучение свойств нового композита позволяет рассматривать его в качестве перспективного электродного материала, в частности, в электрохимической энергетике и в различных сенсорных устройствах.

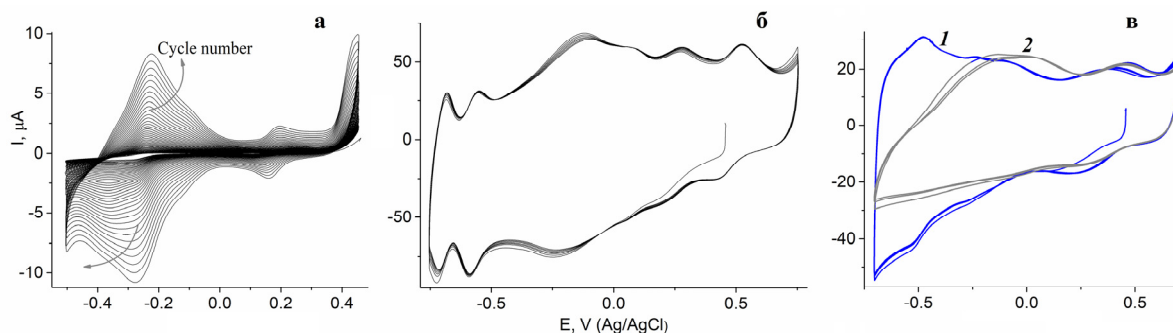


Рис. Планарный электрод, покрытый GO. Начало синтеза RGO-PPD-SiW (а), ЦВА в 1M H₂SO₄ (б), ЦВА в физрастворе (в) - 1; после добавления лидокаина - 2.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

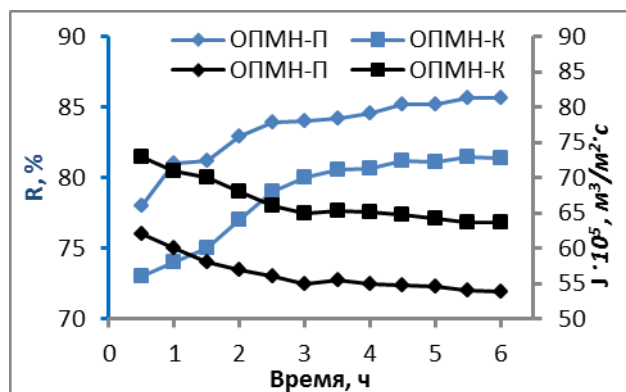
И.В. Хорохорина¹, С.И. Лазарев¹, А.А. Левин¹

1 – Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

В настоящее время на металлообрабатывающих предприятиях на стадиях доочистки сточных вод и технологических растворов гальванических цехов активно применяются электробаромембранные методы [1, 2]. Особенностью сточных вод после процесса металлизации диэлектриков является высокая концентрация (около 1 г/л) ионов металлов Co^{2+} и Ni^{2+} . Для эксперимента использовались нанофильтрационные мембраны типа ОПМН (Владипор, г. Владимир).

Процесс электронанофильтрации проводили в течение 6 ч с водным многокомпонентным раствором, содержащим ионы Co^{2+} и Ni^{2+} . На рис. 1 показано, что удельный выходной поток с течением времени уменьшился, а коэффициент задержания увеличился для обоих типов прикатодных мембран при рабочем давлении 1,6 МПа, концентрации исходного раствора 1 г/л, плотности тока 28 А/м² и температуре 25°С. Удельный выходной поток и коэффициент задержания быстро изменялся в первые 3 часа, однако изменения были небольшими - от 3 до 6 часов и имели тенденцию к стабильности. Коэффициент задержания по ионам Co^{2+} и Ni^{2+} мембраны ОПМН-П в среднем составил 84,96%, а ОПМН-К – 78%. Это может быть вызвано различиями свойств активного слоя мембраны, включая размер пор, пористость и плотность поверхностного заряда. Также на нанофильтрационные мембраны влияют как



стерический эффект, так и электростатическое отталкивание. Наличие поляризационных явлений может повлиять на поведение удержания ионов металла путем изменения поверхностной плотности заряда мембраны.

Можно сделать вывод, что не только молекулярная масса определяет коэффициент задержания нанофильтрационных мембран. Большое влияние на наблюдаемый

коэффициент задержания оказывают поляризационные явления, образуя на поверхности мембраны дополнительный слой, действующий как динамическая мембрана, способная задерживать молекулы меньшего размера, чем поры мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

Литература.

1. Теоретические и прикладные основы электробаромембранных методов разделения многокомпонентных растворов: учебное пособие / С.И. Лазарев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008 – 104 с.

2. Электромембранные процессы: учебное пособие./ С.И. Ильина – М. РХТУ им. Менделеева, 2013 – 57с.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

П.А. Хохлов¹, К.В. Шестаков¹, С.И. Лазарев¹, К.А. Погонина²

1 – Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

2 – МАОУ лицей № 28 имени Н.А. Рябова, Тамбов, Россия

e-mail: mig@tstu.ru

В последние годы все чаще встречаются теоретические и прикладные исследования в области электродиализной очистки технологических растворов и сточных вод различных производств, направленные на расширение имеющихся знаний [1-3]. Данная работа посвящена изучению различных кинетических характеристик ионообменных мембран PCAcid 60 и CM(H) в процессе электродиализного разделения многокомпонентного раствора, содержащего ионы железа, никеля и меди.

Основная часть экспериментальных исследований была проведена на четырехкратной электродиализной установке, включающей 5 пакетов чередующихся ионообменных мембран и прокладок. Рабочие параметры: напряжение – 21 В, давление – 0,6 бар, рабочая площадь мембраны – 0,01 м², температура – 20-25°С. Используемые химические соединения – Fe(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂, CuSO₄. Снятые по итогам экспериментов параметры использовались для расчета чисел переноса, потоков ионов и коэффициентов задержания мембранами каждого из исследуемых типов ионов. На рисунке представлен один из рассчитываемых параметров (коэффициент задержания) в виде зависимости процентного содержания ионов многокомпонентного раствора в секции для дилуата от продолжительности эксперимента.

В ходе выполнения работы выявлено, что электродиализ с применением мембран PCAcid 60 и CM(H) при очистке растворов, содержащих ионы Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺, намного эффективнее удаляет ионы никеля. Если же требуется предварительная очистка от посторонних ионов (NO₃⁻ и SO₄²⁻) перед восстановлением целевых металлов, то наиболее эффективно в этом случае в секции для дилуата задерживаются ионы железа и меди, в то время как остальные ионы активно удаляются в секцию для концентрата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90024

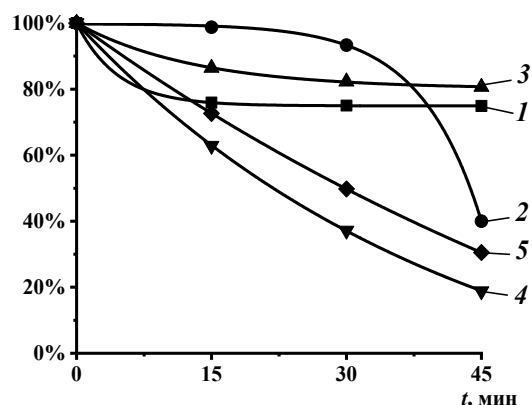


Рис. Изменение содержания ионов (в процентах) в секции для дилуата с течением времени: 1 – Fe³⁺, 2 – Ni²⁺, 3 – Cu²⁺, 4 – NO₃⁻, 5 – SO₄²⁻

Литература

1. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шудренко А.А. // Наука Кубани. – 2010. № 3. – С. 4.
2. Локшин А.А., Володин Д.Н., Локшина А.А. // Трансп. и хран. нефтепр. и углеводов. сырья. – 2014. № 3. – С. 33.
3. Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Вельо Ф. // Вестник ВГУИТ. – 2014. № 4 (62). – С. 175.

СПОСОБ ЧЕРНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТИТАНА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОМ РАСТВОРЕ

В.С. Шендюков, С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

e-mail: schendi@mail.ru

Титан и сплавы на его основе обладают рядом свойств, благодаря которым превосходят большинство современных конструкционных материалов. Для него характерна высокая температура плавления, высокая прочность и коррозионная стойкость в различных агрессивных средах. Также титан очень легкий – его удельный вес составляет $4,505 \text{ г/см}^3$. Все это позволило титану найти широкое применение в таких высокотехнологичных областях промышленности, как авиа- и ракетостроение. Однако остаётся открытым вопрос получения черных поверхностей на титане [1] для обеспечения наименьшей отражательной способности внутренних поверхностей оптических приборов астроориентации космических объектов. Нами предложен способ химического чернения титана из водного раствора, содержащего: этиленгликоль, плавиковую кислоту и хлорид цинка позволяющий получить ультра черные поверхности на титане с коэффициентом отражения в видимой области спектра порядка 1,5 % (рис.1б). Для усиления эффекта черноты, поверхность титана предварительно обрабатывается в полирующем растворе, содержащем азотную и плавиковую кислоты. После чернения на поверхности наблюдается тонкий слой цинка (рис.1а), который легко удаляется в результате обработки раствором разбавленной азотной кислоты в течение нескольких секунд. Полученная таким образом поверхность титана приобретает иглообразный вид, ширина игл находится в нанометровом диапазоне, что позволяет обеспечить наименьшую отражательную способность титановой поверхности и добиться наименьшего коэффициент отражения в видимой области спектра.

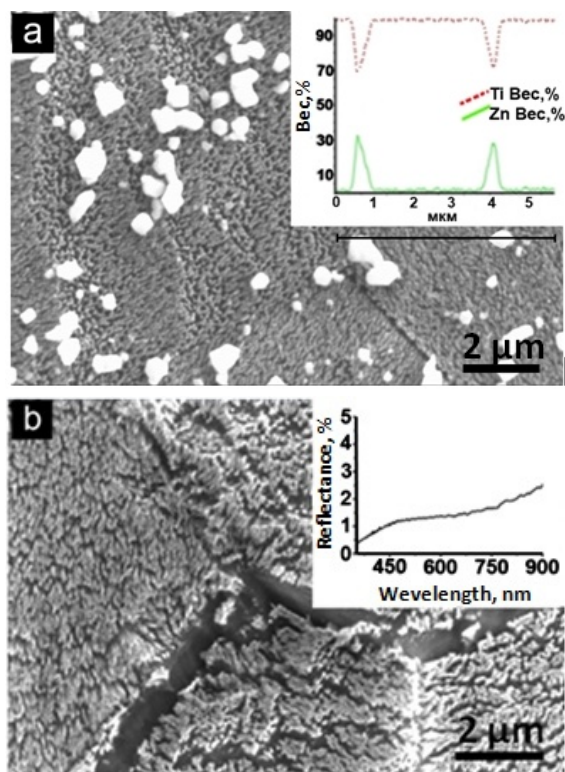


Рис 1. СЭМ изображения черных поверхностей полученных до обработки в азотной кислоте (а), после (б), и спектр отражения (вставка)

Литература

1. Гриднева Г., Самсонов К.. Эксплуатационные свойства светопоглощающих покрытий // Фотоника. – 2009. Вып. 1. – С. 28-30.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА, МАГНИЯ И МАРГАНЦА

А.А. Левин¹, К.В. Шестаков¹, С.И. Лазарев¹, К.А. Погонина²

1 – Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

2 – МАОУ лицей № 28 имени Н.А. Рябова, Тамбов, Россия

e-mail: mig@tstu.ru

Одним из важных элементов исследования электрохимических мембранных процессов разделения является изучение как структурных характеристик полимерных мембран, так и кинетических. Они формируют представление о механизме массопереноса, происходящего в внутри мембран за счет градиентов электрического потенциала, концентрации растворенных веществ и давления. Данная работа посвящена теоретическому прогнозированию параметров электрохимической мембранной очистки технологических растворов, содержащих ионы железа, магния и марганца.

Для прогнозирования параметров процесса разделения на лабораторной мембранной установке [1] была проведена серия предварительных экспериментов, в ходе чего получены плотности потоков веществ, прошедших через мембрану, и коэффициенты задержания. С помощью этих данных далее были рассчитаны дискретные значения фрикционных коэффициентов на основе математической модели, описанной в работе [2]. На рисунке представлены полученные зависимости одного из рассчитанных фрикционных коэффициентов от напряжения – коэффициента трения между катионами и мембраной для прикатодных мембран МГА-95.

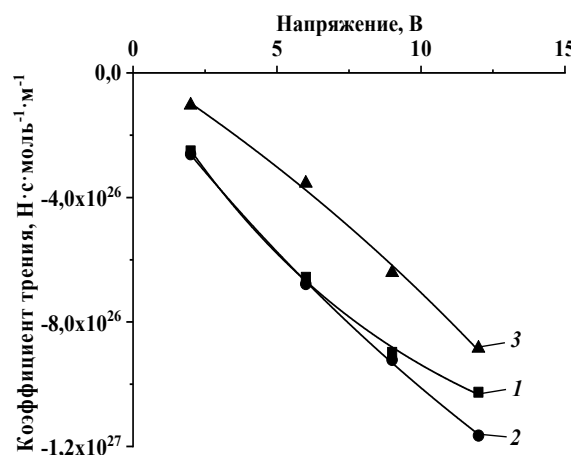


Рис. Зависимости фрикционных коэффициентов между катионами и мембраной: 1 – Fe³⁺, 2 – Mg²⁺, 3 – Mn²⁺.

Прогнозирование кинетических параметров осуществляется путем их обратного нахождения по математической модели [2] с помощью теоретически полученных фрикционных коэффициентов из диапазона переменного параметра (в нашем случае напряжения), отличного от использованного при предварительных экспериментах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90117.

Литература

1. Лазарев С.И., Лазарев К.С., Ковалева О.А., Казаков В.Г, Стрельников А.Е. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. №5. – С. 74.
2. Киселев К. И., Шестаков К. В., Хорохорина И. В., Абоносимов О. А., Лазарев С. И. // Материалы V Международной научно-практической конференции "Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн". – 2018. – С. 137.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СПОНСОРЫ

Журнал «Коррозия: материалы, защита»

http://www.nait.ru/journals/index.php?p_journal_id=5

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»

<http://www.galvanotehnika.info>

Журнал «Практика противокоррозионной защиты»

<http://www.corrosion-protection.ru>

Тезисы докладов

II Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова.

15-16 октября 2020 г.

ISBN 978-5-6040217-3-6



9 785604 021736