

Скорость нуклеации может быть вычислена 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 зародышей,  $n_1$  - число атомов и  
 $\Delta G^*$  - свободная энергия нуклеации  
 свободной поверхности, скорость нуклеации  $J$  будет

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

где  $\omega^*$  - число атомов, кристаллизующихся к  
 поверхности.

Периодом  $Cu(II)$  гомогенно исследован  
 $40\% CuSO_4$  в  $4M H_2SO_4$  (500мл) 30%  $H_2O_2$ . Избыток  $H_2O_2$   
 и кристаллических кристаллов разрушается перим-  
 вантам раствора  $H_2O_2$  после этого раствор  
 разбавлялся водой до 1M и ишии концент-  
 рацию  $CuSO_4 = 0.4M$ ,  $CuSO_4 = 0.8M$ . Обраща-  
 нии кристаллов  $[Cu_2(M_2O)_5 - SO_4]$  судит по спектрам,  
 в ультрафиолетовой области 200-400 нм  
 (200-400)  $\cdot 10^{-9}$  м.



III 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 докладов

26-27 ноября 2024 г.

Москва



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

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

**26-27 ноября 2024 г., Москва**

**Тезисы докладов**

<https://polukarov.phyche.ac.ru>

**УДК 544.6 + 621.357**

**ББК 24.57 + 34.66**

**T29**

**T29 Тезисы докладов III Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова. 26-27 ноября 2024 г. – М.: ИФХЭ РАН, 2024. – 137 с.**

**ISBN 978-5-6040217-5-0**

Круг вопросов, которые традиционно обсуждались на конференции, касается как общих фундаментальных проблем электрохимии и защиты металлов, так и прикладных вопросов электрохимических технологий и противокоррозионной защиты. В том числе, обсуждалось получение многокомпонентных структур и сплавов сложного состава, композиционных покрытий, электрокаталитически активных материалов, 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, электрохимическим методам обработки поверхности.

**УДК 544.6 + 621.357**

**ББК 24.57 + 34.66**

**ISBN 978-5-6040217-5-0**

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

**Программный комитет**

Сопредседатели: академик <b>А.Ю. Цивадзе</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Научный руководитель)</i>
чл.-корр. РАН <b>А.К. Буряк</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Директор)</i>
Зам. председателя – проф., д.х.н. <b>Ю.И.Кузнецов</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Зам. председателя – к.х.н. <b>Н.А. Поляков</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Ученый секретарь – <b>Е.Б. Молодкина</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. <b>Ю.Д. Гамбург</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. <b>А.Д. Давыдов</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. <b>А.В. Руднев</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. <b>В.А. Сафонов</b>	<i>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
Проф., д.х.н. <b>А.В. Введенский</b>	<i>Воронежский государственный университет</i>
Проф., д.х.н. <b>А.Г. Бережная</b>	<i>Южный федеральный университет</i>
Проф., д.х.н. <b>Л.Е. Цыганкова</b>	<i>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина</i>
Проф., д.т.н. <b>С.И. Лазарев</b>	<i>Тамбовский государственный технический университет</i>
Проф., д.т.н. <b>Т.А. Ваграмян</b>	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Доцент, к.т.н. <b>А.А. Абрашов</b>	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Д.х.н. <b>А.К. Евсеев</b>	<i>НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского</i>
Проф., д.х.н. <b>В.В. Кузнецов</b>	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.т.н. <b>Ю.П. Перельгин</b>	<i>Пензенский государственный университет</i>
Проф., д.т.н. <b>А.В. Балмасов</b>	<i>Ивановский химико-технологический университет</i>
<b>Н.Н. Богачев</b>	<i>Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева</i>

**Организационный комитет**

Сопредседатели: академик <b>А.Ю. Цивадзе</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Научный руководитель)</i>
чл.-корр. РАН <b>А.К. Буряк</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Директор)</i>
Зам. председателя – проф., д.х.н. <b>Ю.И.Кузнецов</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Зам. председателя – к.х.н. <b>Н.А. Поляков</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Ученый секретарь – <b>Е.Б. Молодкина</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. <b>А.Д. Давыдов</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.т.н. <b>А.А. Абрашов</b>	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
<b>Т.А. Кулькова</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. <b>И.Г. Ботрякова</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
<b>С.С. Адилова</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. <b>А.А. Чиркунов</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. <b>Г.В. Редькина</b>	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>

**Сайт конференции:** <https://polukarov.phyche.ac.ru>

**Место проведения:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук  
**26-27 ноября 2024 г.: Москва, Ленинский проспект, д. 31  
корп. 4, корп. 5**

## **Содержание**

<b><u>Пленарная сессия</u></b>	14
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ <u>Буряк А.К.</u>	15
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ <u>Ваграмян Т.А.</u>	16
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ Батищев О.В.	18
ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ <u>Марченко М.А.</u> , Городничев М.А., Киреев С.Е., Медведев Ю.Г., Пененко А.В., Черных И.Г.	19
ПАРОФАЗНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ <u>Андреев Н.Н.</u>	20
<b><u>Секция 1 – Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов</u></b>	21
КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПРИ АНОМАЛЬНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ <u>Козадеров О.А.</u> , Тинаева А.Е.	22
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ И ГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА <u>Таранцева К.Р.</u> , Комарова Н.А.	23
ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ И ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Черткова В.П., Филиппов В.Л., Зайцев О.И., Левин Э.Е., <u>Руднев А.В.</u>	24
КИНЕТИКА АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА Ag(I) НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Pd В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ Бочарникова М.Ю., Ловягина С.С., <u>Грушевская С.Н.</u> , Введенский А.В.	25
СТРУКТУРА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <u>Чоба М.А.</u> , Сафонов В.А.	26
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ <u>Кошев А.Н.</u> , Варенцов В.К., Кузина В.В.	27

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ФОЛЬГИ СПЛАВА Pd-4In-0.5Ru НА СТРУКТУРУ И ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ	
<u>Морозова Н.Б., Федерякина А.А., Донцов И.А., Введенский А.В.</u>	28
ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖКИ НА СКОРОСТЬ РОСТА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	
<u>Кушнир С.Е., Кузнецов М.Е., Девянина Н.П., Капелюшников А.С., Комарова Т.Ю., Росляков И.В., Лысков Н.В., Свяховский С.Е., Напольский К.С.</u>	29
ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ НАКОПЛЕНИЕ АДАТОМОВ КАК ПРИЧИНА ЗАДЕРЖКИ НУКЛЕАЦИИ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ	
<u>Гамбург Ю. Д.</u>	30
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ЭТАЛАЙНА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ Pt(hkl)	
<u>Молодкина Е.Б., Руднев А.В., Адилова С.С., Глухов В.М., Эренбург М.Р.</u>	31
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Pd-Mo ИЗ АЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	
<u>Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Подловченко Б.И., Жуликов В.В., Пшеничкина Т.В.</u>	32
ФОРМИРОВАНИЕ И РЕДОКС-ПОВЕДЕНИЕ СУБМОНОСЛОЕВ NO НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100)	
<u>Молодкина Е.Б., Руднев А.В., Эренбург М.Р.</u>	33
СТРУКТУРА, КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ni-Re-P, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ	
<u>Крутских В.М., Жуликов В.В., Горюнов Г.Е.</u>	34
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ ИЗ ФОРМИАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	
<u>Кузнецов В.В., Балабанова О.А., Железнов Е.В., Тележкина А.В.</u>	35
КОНТАКТНОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ В ГЛУБОКОМ ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ	
<u>Филиппов В.Л., Руднев А.В.</u>	36
БЕСТОКОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Pd(Mo <sub>2</sub> C); ЕГО КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
<u>Жуликов В.В., Кузнецов В.В., Подловченко Б.И.</u>	37
ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХРОМИРОВАНИЯ ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА	
<u>Аршинова И.С., Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Железнов Е.В.</u>	38
<b><u>Секция 2 – Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов</u></b>	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ В МЕДИЦИНЕ. ОПЫТ ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. СКЛИФОВСКОГО ДЗМ»	
<u>Евсеев А.К., Горончаровская И.В.</u>	40
О ПУТЯХ УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ	
<u>Поляков Н.А., Ботрякова И.Г., Дровосеков А.Б., Глухов В.Г., Малий И.В.</u>	41

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ <u>Силкин С.А.</u> , Перков А.С., Ефременко А.А.	42
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ ХРОМ-МОЛИБДЕН <u>Дровосеков А.Б.</u> , Поляков Н.А.	43
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ОКСИД АЛЮМИНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО <u>Атанов Б.И.</u> , Аверичев О.А., Галышев С.Н.	44
ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ W-V-C МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ <u>Осипов К.М.</u> , Душик В.В., Шапоренков А.А., Рубан Е.А.	45
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА <u>Аверичев О.А.</u> , Постнова Е.Ю., Галышев С.Н.	46
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ <u>Глухов В.Г.</u> , Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.	47
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО <u>Атанов Б.И.</u> , Постнова Е.Ю., Галышев С.Н.	48
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ <u>Адилова С.С.</u> , Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И.	49
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ И ВЫРАВНИВАЮЩЕЙ ДОБАВОК НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДНЫХ ОСАДКОВ В ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ДИАМЕТРОМ 1,0 ММ <u>Мельзитдинов Р.Р.</u> , Киреев С.Ю.	50
ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ НА СТАЛИ <u>Шелухин М.А.</u> , Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А.	51
ФОРМИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО СЛОЯ НА МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВНУТРЕННИХ СЛОЕВ СВЧ ПЛАТ Бардина О.И., <u>Пруссакова М.А.</u> , Григорян Н.С., Аснис Н.А., Балакирев А.В.	52
ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ПЕРЕД ХИМИЧЕСКИМ МЕДНЕНИЕМ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ <u>Коротких И.С.</u> , Савицкая С.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А.	53
ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОДСЛОИ НА СТАЛИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ W-C <u>Рубан Е.А.</u> , Дровосеков А.Б., Крутских В.М.	54
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ МАРГАНЕЦФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ <u>Козлов Ф.С.</u> , Прудник Е.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А.	55

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ Родионова Л.Д., Горлов Д.А., <u>Ломакина И.А.</u>	56
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО ПОКРЫТИЯ ХРОМОМ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА, СОДЕРЖАЩЕГО Cr(III) <u>Лазарев Л.А.</u> , Дегтярь Л.А., Скуратова Д.Р.	57
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ CVD ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ W-C <u>Душик В.В.</u> , Шапоренков А.А., Рубан Е.А.	58
СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДЕННОГО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ БУФЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОБРАЗЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ <u>Коровкин А.В.</u> , Дроздова Ю.В., Цупак Т.Е., Поляков Н.А.	59
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНОДНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТАХ ДЛЯ ЭХРО <u>Ликризон Е.В.</u> , Яковец И.В., Силкин С.А.	60
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДЬ – КОБАЛЬТ И ДРУГИХ СИСТЕМ Гамбург Ю. Д.	61
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ГИДРАЗОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ВИТАМИНА B6 <u>Ларионов А.В.</u> , Гамов Г.А., Лебедев Г.Д., Мальцева М.А., Завалишин М.Н.	62
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТОВОГО ПОКРЫТИЯ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА <u>Киреев С.Ю.</u> , Синенкова С.Р.	63
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Au-ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА <u>Петухов И.В.</u> , Кичигин В.И., Попова А.М., Воробьева К.В.	64
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ni-P А.К. Евсеев, <u>И.Н. Мягкова</u> , Н.А. Поляков, И.В. Горончаровская, И.И. Кирсанов, А.Б. Дровосеков, А.А. Каниболоцкий, А.К. Шабанов	65
ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ <u>Петрушина А.А.</u> , Касатикова А.С., Абрашов А.А., Хафизова А.И.	66
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Ni-63 ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ: ВОПРОСЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ <u>Ершова Н.А.</u> , Казеко А.А., Поляков Н.А.	67
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР ОТ СОСТАВА РАСТВОРА <u>Шендюков В.С.</u> , Цыбульская Л.С., Перевозников С.С.	68
ДИФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co и Cr <u>Малий И.В.</u> , Крутских В.М., Поляков Н.А.	69

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ <u>Васильев А.С.,</u> Калинкина А.А., Ваграмян Т.А.	70
ИММЕРСИОННОЕ ОЛОВЯНИРОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ <u>К.А. Орлова,</u> Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян	71
ВЫБОР УСКОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ <u>Ильин В.А.,</u> Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.	72
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ CVD ПОКРЫТИЙ <u>Рыкалина У.С.,</u> Семилетов А.М., Рубан Е.А.	73
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧЁРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ <u>Толмачев Я.В.,</u> Медынская А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.	74
СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ NI-P И NI-P-W СПЛАВОВ <u>Ложкин П.А.,</u> Смирнов К.Н.	75
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ SiO <sub>2</sub> НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(VI) <u>Ботрякова И.Г.,</u> Алиев А.Д., Поляков Н.А.	76
<b><u>Секция 3 – Защита металлов и обработка поверхности</u></b>	77
АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИЕЙ В ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД <u>Л.Е. Цыганкова,</u> Р.К. Вагапов, А.Е. Абрамов, Т.В. Семенюк	78
НЕКОТОРЫЕ ГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНА КАК ИНГИБИТОРЫ СОЛЯНОКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ <u>А.Г. Бережная,</u> К. С. Валенцева, В.В. Чернявина	79
ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING Alec Groysman	80
КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА(III) <u>Авдеев Я.Г.,</u> Андреева Т.Э., Панова А.В.	81
SUPERHYDROPHOBICITY AND -PHILICITY: WHY THE DROP SIZE MATTERS <u>Vigdorowitsch M.</u>	82
ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ <u>Капустин Ю.И.,</u> Ковалев А.О., Ёе Вин, Ратников А.К.	83
ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ <u>Семилетов А.М.,</u> Куделина А.А., Кузнецов Ю.И.	84

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ МЕДИКО – ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИЗ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ	
<u>Виноградова С.С., Юсупова А.А.</u>	85
УЛУЧШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ	
<u>Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.</u>	86
ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ВОЛЬФРАМА КАТАМИНОМ АБ	
<u>Тюньков А.В., Душик В.В.</u>	87
МЕТОД УСКОРЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ	
<u>Дорохов А.В., Курьято А.Н., Князева Л.Г.</u>	88
САМООКРАШИВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДВУХЭТАПНОЙ ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВА АД31	
<u>Гришин П.Н., Ракоч А.Г., Монахова Е.П.</u>	89
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ В АГРЕССИВНЫХ АТМОСФЕРАХ	
<u>Князева Л.Г., Курьято Н.А., Дорохов А.В.</u>	90
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК12М2	
<u>Катенда Д.П., Ракоч А.Г., Монахова Е.П.</u>	91
ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД ПРОСРОЧЕННЫМ ЛЕКАРСТВЕННЫМ ПРЕПАРАТОМ	
<u>Курьято В.А., Курьято Н.А., Айдемирова Ф.А., Байшева У.В.</u>	92
ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНОВ ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ	
<u>Чернявская В.В., Бережная А.Г.</u>	93
ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В ВОЛЬФРАМЕ	
<u>Шапоренков А.А., Душик В.В., Рубан Е.А.</u>	94
ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<u>Колесникова А.В., Абрашов А.А., Баранова В.А., Лактюшина Д.П., Григорян Н.С.</u>	95
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПОСОБНОСТИ К САМОЗАЛЕЧИВАНИЮ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ	
<u>Сереброва А.С., Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Аснис Н.А., Чуднова Т.А.</u>	96
КАМЕРНАЯ ЗАЩИТА СТАЛИ	
<u>Караулова А.В.</u>	97
ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ И ИНГИБИТОРА АМДОР ИК-2 НА УГЛЕКИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В МОДЕЛЬНОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ САМОТЛОРСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	
<u>Бернацкий П. Н.</u>	98

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ <u>Плотникова М.Д.</u> , Щербань М.Г., Шеин А.Б., Шуров С.Н.	99
ХВОЙНЫЕ ЭКСТРАКТЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ Мишуров В.И.	100
ПОДБОР ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВОДНЫХ ГРУНТОВОК ПО МЕТАЛЛУ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ <u>Урядникова М.Н.</u> , Родионова Л.Д., Курьято В.А., Семенюк Т.В., Абрамов А.Е.	101
АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ <u>Л.Д. Родионова</u> , Л.Е. Цыганкова	102
ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ Ст3 В ОТСУТСТВИЕ И ПРИ НАЛИЧИИ ИНГИБИТОРА <u>Комаров И.В.</u> , Клевцов В.В., Таныгина Е.Д.	103
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЩЕЛОЧНОГО СИЛИКАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОГО ЦИНК- СИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ <u>Глазов П.М.</u> , Василенко О.А., Апанович Н.А.	104
ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ГОДНОСТИ ПРОТИВ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ <u>Курьято В.А.</u> , Цыганкова Л.Е.	105
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <u>Урядников А.А.</u> , Айдемирова Ф.А., Байшева У.В., Урядникова М.Н.	106
ВЛИЯНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ДОБАВОК НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ В АЭРОЗОЛЬНОЙ УПАКОВКЕ <u>Чижменко М.О.</u> , Нестерова А.Г.	107
ЗАЩИТНЫЕ ЦИРКОНИЙ- И ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ <u>Шлома О.А.</u> , Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Новиков Е.В.	108
КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ <u>Макарова О.С.</u>	109
ЗАЩИТА ЦИНКА В ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ АЛКИЛМАЛОНАТАМИ НАТРИЯ <u>Агафонкина М.О.</u> , Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.	110
ИНГИБИРОВАННЫЕ МОЛИБДАТНЫЕ И ВОЛЬФРАМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГ3 Коновалов А.С.	111
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АМг6 <u>Хафизова А.И.</u> , Абрашов А.А., Петрушина А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.	112

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <u>Касатикова А.С.</u> , Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.	113
БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТЫ <u>Сухорукова В.А.</u> , Колесникова А.В., Абрашов А.А., Лактюшина Д.П., Григорян Н.С.	114
БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ЛУЖЕНОЙ ЖЕСТИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТЫ <u>Сухорукова В.А.</u> , Колесникова А.В., Абрашов А.А., Лактюшина Д.П., Григорян Н.С.	115
ЗАЩИТНЫЕ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6 <u>Дидык А.А.</u> , Шлома О.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А.	116
ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАССИВИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА <u>Ницук Д.А.</u> , Желудкова Е.А., Абрашов А.А.	117
ИНГИБИРОВАННЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА Чугунов Д.О.	118
ОСОБЕННОСТИ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ <u>Минакова Т.А.</u> , Калужина С.А., Аксёнова Е.Н.	119
ПАССИВАЦИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА С РАЗЛИЧНЫМ рН <u>Санина М.Ю.</u> , Калужина С.А., Нафикова Н.Г.	120
<b><u>Секция 4 – Современные электрохимические процессы и технологии</u></b>	121
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОТВЕРСТИЙ ЭКСЦЕНТРИЧНЫМ КАТОДОМ-ИНСТРУМЕНТОМ С ЧАСТИЧНО ИЗОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ <u>Давыдов А.Д.</u> , Кабанова Т.Б., Сидоров В.Н., Гнидина И.В., Волгин В.М.	122
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <u>Башов А.Б.</u> , Башова А.К., Капсалямов Б.А., Ташенов Е.А., Башова Р.Б.	123
РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ЁМКОСТИ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <u>Ершов В.А.</u> , Акыева А.Я., Гурко М.Е., Пономарёв И.Д., Ананьев М.В., Блинникова Д.А.	124
ИННОВАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И SEI-КЛЮЧ В ОПТИМИЗАЦИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <u>Богословская А.Д.</u> , Байдин П.Д., Спешиллов И.О.	125
ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ В ДВУХ ПОЛУПЕРИОДАХ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА <u>Башова А.К.</u> , Башов А.Б.	126

ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ <u>Крылов А.В.</u> , Шестаков К.В., Лазарев С.И.	127
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД Киреев С.Ю., Штепа В.Н., Киреева С.Н., Козырь А.В. , Шикунец А.Б., <u>Буянова С.В.</u> , Маркина М.А.	128
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА В ОЧИСТКЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ <u>Семилетова В.А.</u> , Шестаков К.В., Лазарев С.И.	129
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО АППАРАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ <u>Малин П.М.</u> , Коновалов Д.Н., Лазарев С.И., Коновалов Д.Д.	130
ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВ БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ <u>Мухамадеев А.Э.</u> , Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О.	131
ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ W-C, ПОЛУЧЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ <u>Рачко С.Ю.</u> , Рубан Е.А., Ханин Д.А., Кузнецов В.В.	132
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ Гессен М.С.	133
ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ <u>Филимонова О.С.</u> , Лазарев С.И., Хорохорина И.В.	134
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ Ваграмян Т. А., <u>Майдан А. Н.</u>	135
Информационные спонсоры	136

## **ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ**

УДК 543.544

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ**

**Буряк А.К.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [akburyak@mail.ru](mailto:akburyak@mail.ru)*

Современные физико-химические методы, основанные на использовании хроматографии и масс-спектрометрии, как независимо, так и в сочетании, в варианте хромато-масс-спектрометрического метода, являются одними из наиболее перспективных в аналитической и физической химии за счёт высокой информативности, надёжности и экспрессности определения. Вместе с тем в области коррозии и электрохимии применение этих методов не так широко, как это соответствует их возможностям.

Цель настоящего доклада показать различные варианты применения данных методов для решения вопросов аналитической химии и физико-химии поверхности применительно к объектам коррозионных и электрохимических исследований.

Говоря о вариантах газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии, надо сказать, что в области коррозии эти методы применяются для определения продуктов коррозионного поражения, продуктов трансформации ингибиторов и защитных покрытий разного типа. Современная хромато-масс-спектрометрия позволяет определять органические и неорганические соединения, что существенно расширяет аналитические возможности метода.

В области исследования химии поверхности большое значение имеет метод лазерной десорбции/ионизации, поскольку исследуется образец, подвергнутый электрохимическому воздействию или коррозии без предварительной пробоподготовки. Это позволяет определять лабильные промежуточные продукты сложных процессов, протекающих на поверхности в процессе коррозионного поражения или электрохимического воздействия. Метод позволяет строить двумерные и псевдотрёхмерные диаграммы, позволяющие визуализировать различные продукты коррозии, продукты деструкции ингибиторов, органических и неорганических защитных покрытий.

В настоящее время хромато-масс-спектрометрия может быть рекомендована для широкого применения, поскольку в Российской Федерации идёт разработка отечественных приборов, позволяющих решать многочисленные задачи в области аналитики и физической химии.

УДК 620.197.2

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Ваграмян Т.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

*e-mail: [vagramian.t.a@muctr.ru](mailto:vagramian.t.a@muctr.ru)*

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлических поверхностей от коррозии является нанесение противокоррозионных покрытий: металлических (15,6%) и неметаллических (до 38,5%), в т. ч. конверсионных (8 %).

Как известно, цинковые покрытия являются самыми применяемыми для защиты от коррозии самого распространенного конструкционного металла – стали.

Цинковые покрытия обладают высокой защитной способностью по отношению к стали и обеспечивают электрохимический характер ее защиты от коррозии во влажной атмосфере. Однако сами цинковые покрытия вследствие высокого отрицательного потенциала обладают низкой коррозионной стойкостью и быстро разрушаются в коррозионных средах. До настоящего времени наиболее популярным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, несмотря на серьезный недостаток этого процесса – высокую токсичность применяемых растворов. В случае несанкционированного попадания растворов хромирования в окружающую среду (например, вследствие аварий, утечек, терактов) присутствующие в них хромат-ионы наносят ей непоправимый экологический ущерб. Пассивирующие хроматные покрытия также содержат токсичные соединения Cr VI – гидроксохроматы хрома и цинка. Так, например, хромированные детали современных автомобилей суммарно содержат до 200 мг/м<sup>2</sup> шестивалентного хрома, что губительно для контактирующих с ними людей и окружающей среды.

Хромирование используют и перед окрашиванием сложнопрофилированных алюминиевых и магниевых изделий, и хроматные адгезионные покрытия предпочтительнее по сравнению с аноднооксидными, поскольку анодирование таких изделий связано с известными сложностями и требует дополнительных технических ухищрений и затрат.

Процессы хроматной пассивации в последние годы применяют также в производстве электролитически луженой жести. В последнее время в мировой практике её производства проявляется тенденция снижения толщины оловянного покрытия с целью увеличения производительности агрегатов лужения и экономии дорогостоящего олова. Чем меньше толщина оловянного покрытия, тем выше его пористость и ниже его защитная способность. Пористость частично снижается при операции оплавления оловянного покрытия, однако при этом на поверхности электролитически луженой жести образуются оксидные пленки, вызывающие отслаивание наносимых в дальнейшем лаков и эмалей.

В ходе последующего после стадии оплавления процесса хроматной пассивации оксидные пленки растворяются, а образующиеся хроматные пленки повышают защитную способность покрытия. Толщина хроматных пассивирующих пленок зависит от состава раствора и режимов пассивации и должна находиться в диапазоне 0,03-0,4 мкм, который обеспечивает необходимую адгезию наносимых лаков и эмалей.

Электрохимическая или химическая пассивация серебра и его сплавов в растворах на основе шестивалентного хрома, согласно литературным данным, является одним из наиболее эффективных способов защиты от сероводородной коррозии и используется для

сохранения декоративного внешнего вида ювелирных изделий, а также предотвращения возрастания переходного сопротивления серебряных контактов.

Автомобилестроение стало отраслью, в которой проблема исключения шестивалентного хрома при финишной обработке цинковых покрытий решается законодательно. Проблема замены процессов хромирования на более безопасные процессы стала особенно актуальной после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС «Конец жизни транспортных средств» («End of Life Vehicle»), ограничивающей присутствие Cr(VI) в покрытиях, а также дополнений к указанной директиве, полностью запрещающих с июля 2007 г. использование Cr(VI) в конверсионных покрытиях на оцинкованных поверхностях при изготовлении автомобилей. Директивы RoHS и WEEE запрещают присутствие Cr(VI) в металлических покрытиях электрического и электронного оборудования. Использование Cr(VI) ограничивают также регламенты REACH и TP EAЭС 037/2016. В связи с изложенным, остро стоит вопрос разработки бесхроматных процессов пассивации цинковых покрытий, не уступающих по характеристикам традиционным процессам хромирования.

С целью замены широко применяемых в настоящее время токсичных процессов пассивации черных и цветных металлов в растворах на основе шестивалентного хрома в настоящее время в мировой практике предлагаются альтернативные процессы бесхроматной пассивации в растворах на основе соединений титана и/или циркония, молибдена, ванадия, кремния, редкоземельных металлов и др. На кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии разработан ряд процессов пассивации цинковых покрытий в растворах, не содержащих ионов хрома Cr(VI), таких, как процессы осаждения Ti-, Zr-, Si-, Mo-, Ce- или La-содержащих покрытий. Следует отметить, что новые покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными. Наряду с этим церийсодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию, но, в отличие от них, выдерживают воздействие высоких температур (термошок) без ухудшения характеристик. Разработанные покрытия могут применяться как в качестве финишных, так и в качестве адгезионных слоёв под окрашивание.

Разработан пассивирующий раствор на основе гексафторциркониевой кислоты  $H_2ZrF_6$  для защиты серебряных изделий от потускнения и для осаждения адгезионного подслоя на электрически луженую жёсть. Результаты испытаний на защитную способность и износостойкость продемонстрировали, что разработанные цирконийсодержащие покрытия обладают значительно большей стойкостью к агрессивным воздействиям внешней среды по сравнению с хроматными пленками.

Разработанные Ti,Zr,Ce-содержащие пассивирующие покрытия для алюминия и его сплавов не только обладают хорошими адгезионными свойствами и выдерживают воздействие высоких температур без деградации защитных свойств, но и защищают алюминиевую поверхность от питтинговой коррозии.

Разработанные церийсодержащие покрытия защищают от питтинговой коррозии нержавеющей сталь.

Нанесение промежуточного Ti- и Zr-содержащего подслоя позволяет увеличить износостойкость финишных супергидрофобных покрытий при защите алюминиевой поверхности от атмосферной коррозии.

Разработанные на кафедре пассивирующие растворы могут также использоваться в качестве альтернативы токсичным растворам хромирования для уплотнения аноднооксидных и фосфатных покрытий.

УДК 544.6

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

**Батищев О.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [olegbati@mail.ru](mailto:olegbati@mail.ru)*

Белок-липидные взаимодействия регулируют множество процессов жизнедеятельности клетки, а также протекание вирусного инфицирования. Тот факт, что молекулы, принимающие участие в данных событиях, по большей части, несут заряд, либо обладают дипольным моментом, позволяет применять для их исследования различные электрохимические методы и подходы.

Используя модель липидного матрикса клеточных мембран – бислойную липидную мембрану (БЛМ) – мы можем исследовать кинетику связывания биологически активных молекул с мембраной, используя измерения разности граничных потенциалов на двух сторонах БЛМ. Комбинируя электрокинетические эксперименты с измерениями граничных потенциалов, мы показываем влияние адсорбции ионов и белков на дипольный потенциал липидных молекул и, как следствие, влияние на упаковку липидов и структуру мембран.

Эти же подходы позволяют изучать влияние на клеточные мембраны фотосенсибилизаторов (ФС), используемых в фотодинамической терапии раковых клеток, образование пор в липидных мембранах под действием электрического поля, и многое другое. С помощью таких биоэлектрохимических подходов нами были изучены процессы адсорбции и самоорганизации матриксных белков оболочечных вирусов и показаны механизмы белок-липидных взаимодействий при инфицировании клеток некоторыми оболочечными вирусами.

519.673, 004.896

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ<sup>1</sup>**

**Марченко М.А., Городничев М.А., Киреев С.Е., Медведев Ю.Г.,  
Пененко А.В., Черных И.Г.**

*ИВМиМГ СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д.6;  
e-mail: [marchenko@sccc.ru](mailto:marchenko@sccc.ru)*

В проводимой нами работе по моделированию химических превращений в газовых и жидкостных потоках\* мы имеем дело с вычислительно-трудоемкими задачами моделирования кинетики реакций, при решении которых необходимо учитывать их следующие особенности (см, например, [1]):

- различные временные масштабы процессов;
- жесткость систем обыкновенных дифференциальных уравнений;
- пространственно неоднородные поля температуры, давления, концентраций;
- реакции в конденсированной фазе, например, при горении твердых топлив;
- сложные химико-технологические схемы;
- необходимость редукции химических моделей;
- необходимость идентификации параметров, т.е. решение обратных задач.

Таким образом, совместное моделирование газодинамических и химических процессов является сложной вычислительной задачей из-за необходимости объединения нелинейных уравнений химической кинетики с уравнениями газодинамики и явлениями переноса. Здесь ускорения расчетов возможно добиться при помощи генеративных нейронных сетей [2].

Такая нейронная сеть может предсказывать развитие химической системы, состоящей из большого числа компонент, на много шагов вперед, работая в рекурсивном режиме [3]. При ее применении можно частично или полностью заменить вычислительно трудоемкие методы численного моделирования при сохранении количественно достаточно точных результатов. Использование гибридных методов на основе сеточных методов, явных или неявных численных схем и нейросетевого подхода приводит к существенному повышению точности численного решения.

### **Литература**

1. U. Maas and S. B. Pope, "Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space," *Combustion and Flame*, vol. 88, no. 3-4, pp. 239–264, Mar. 1992, doi: 10.1016/0010-2180(92)90034-m
2. Б. В. Крыжановский, Н. Н. Смирнов, В. Ф. Никитин, Я. М. Карандашев, М. Ю. Мальсагов, Е. В. Михальченко. Использование нейронных сетей для моделирования задач горения. *Успехи кибернетики / Russian Journal of Cybernetics*. 2021;2(4):15–29 15
3. G. Kazakov, K. Ivanov, A. Penenko and M. Marchenko, "Optimization of Computations in Simulating Chemical Kinetics Using Surrogate Neural Models," 2024 20th International Asian School-Seminar on Optimization Problems of Complex Systems (OPCS), Novosibirsk, Russian Federation, 2024, pp. 60-64, doi: 10.1109/OPCS63516.2024.10720440.

---

\* Исследование проводилось в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект «Математическое моделирование на супер-ЭВМ экса- и зеттафлопсной производительности»).

УДК 620.197.3

## **ПАРОФАЗНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ**

**Андреев Н.Н.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail:[n.andreev@mail.ru](mailto:n.andreev@mail.ru)*

Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) широко применяются на практике для защиты металлоизделий в атмосферных условиях. Их использование оправдано при возможности хотя бы частичной герметизации защищаемого объема. Испаряясь, ЛИК насыщают его, в виде паров достигают металла, адсорбируются на нем и формируют наноразмерные защитные адсорбционные слои. В докладе рассмотрено современное состояние теории действия ЛИК и вклад в нее специалистов ИФХЭ РАН. Представлены методы количественной оценки давления паров органических ингибиторов, позволяющие направленно отбирать соединения, перспективные как ЛИК, и модифицировать их структуру для получения препаратов с заданными свойствами. Анализируются условия защиты металлов ЛИК в изолированных, герметичных и не полностью герметичных системах и механизмы инициирования в коррозии за счет массо- и теплообмена защищаемого объема с окружающей средой. Перечислены ЛИК, разработанные при участии сотрудников ИФХЭ РАН и материалы на их основе. Приводятся наиболее масштабные примеры практического использования ЛИК технологической серии ИФХАН.

Основным недостатком ЛИК является необходимость совместной герметизации источника ингибитора и защищаемого изделия на все время консервации. Этому недостатку лишены камерные ингибиторы (КИН). Главные идеи метода камерной защиты сформулированы сотрудниками ИФХЭ РАН 10 лет и состоят в следующем. Повышая температуру в замкнутом объеме (камере), можно добиться роста давления паров малолетучих в нормальных условиях ингибиторов до уровня, обеспечивающего быстрое формирование на металле защитных адсорбционных слоев из газовой фазы. При снижении температуры и разгерметизации системы, за счет низкого давления паров ингибиторов адсорбционные слои будут медленно улетучиваться с поверхности, обеспечивая длительное антикоррозионное последствие. При этом камерная защита требует лишь кратковременной герметизации ингибитора коррозии и защищаемого металла при камерной обработке.

Показано, что в качестве КИН могут выступать индивидуальные вещества и их смеси. Выведены критерии взаимного влияния компонент смесевых КИН, позволяющие диагностировать эффекты синергизма и антагонизма, на основе данных о сроках полной защиты металлов. Установлено, что в отсутствие взаимодействия составляющих сроки защиты металлов смесью КИН всегда больше, чем сроки защиты ее компонентами. Каждая система «металл – КИН» характеризуется оптимальными температурой и продолжительностью камерной обработки. Предложены КИН для защиты черных и цветных металлов.

## **СЕКЦИЯ 1**

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

УДК 544.653.3

## **КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПРИ АНОМАЛЬНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ<sup>1</sup>**

**Козадеров О.А., Тинаева А.Е.**

*Воронежский государственный университет, Россия 394018, г. Воронеж,  
Университетская пл., д.1;  
e-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)*

Электроосажденные покрытия сплавами Zn-Ni на основе цинка являются наиболее устойчивыми к коррозии, а также могут служить основой для формирования пористых никелевых электродных материалов методом селективного растворения цинка. Одними из наиболее распространенных электролитов для катодного осаждения сплавов Zn-Ni, богатых цинком, являются хлоридно-аммонийные электролиты, для которых характерны аномальный характер соосаждения компонентов и заметный вклад реакции выделения водорода. Цель данной работы – установление кинетических закономерностей гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы при аномальном электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита с учетом вклада побочной реакции выделения водорода и аномального изменения состава сплава Zn-Ni в ходе катодного выделения металлов.

Кинетику катодного осаждения цинка, никеля и цинк-никелевых покрытий из водных растворов (pH 3.5±1.3) состава 0.04 M ZnCl<sub>2</sub> + 2 M NH<sub>4</sub>Cl; 0.08 M NiCl<sub>2</sub> + 2 M NH<sub>4</sub>Cl; 0.04 M ZnCl<sub>2</sub> + 0.08 M NiCl<sub>2</sub> + 2 M NH<sub>4</sub>Cl на Au- или Cu-подложку изучали с применением вольтамперо- и хроноамперометрии. Установлено, что процесс протекает электрохимически необратимо и контролируется стадией трехмерной диффузии к растущему осадку новой фазы бинарного сплава. Вклад побочного процесса восстановления водорода в общий катодный ток увеличивается при более отрицательных потенциалах осаждения, что приводит к снижению выхода по току. Восстановление никеля в присутствии цинка сильно заторможено, что приводит к аномальному соосаждению металлов.

В рамках модифицированной 3D-диффузионной модели зародышеобразования и роста новой фазы при электроосаждении бинарного сплава получены парциальные хроноамперограммы как для электрокристаллизации никеля и цинка, так и для процесса выделения водорода. Значения константы скорости восстановления водорода, сопровождающей осаждение цинка и покрытий цинк-никель, близки, но ниже, чем в случае осаждения никеля, что можно объяснить невысоким содержанием каталитически активного никеля в осаждаемом покрытии.

Константа скорости нуклеации возрастает при смещении потенциала осаждения в катодную сторону и почти не изменяется при переходе от одной металлической системы к другой, не превышая 3 с<sup>-1</sup>, что позволяет сделать вывод о преимущественной реализации механизма непрерывной нуклеации при соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

Плотность центров зародышеобразования почти не зависит от потенциала осаждения, принимает близкие значения для процессов осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов, но сильно уменьшается в случае сплавов цинк-никель, что коррелирует с замедлением восстановления ионов Ni<sup>2+</sup> и аномальным характером соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части исследования свойств функциональных материалов.

УДК 544.653.3

## **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ И ГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА**

**Таранцева К.Р., Комарова Н.А.**

*Пензенский государственный технологический университет;*

*e-mail: [krtar2018@bk.ru](mailto:krtar2018@bk.ru)*

Реакция восстановления кислорода требует эффективных катализаторов. В этом ключе особое внимание привлекают современные аморфные электрокатализаторы на основе переходных металлов, которые являются одними из наиболее активных для реакции восстановления кислорода в щелочных условиях. Нами исследована каталитическая активность никелевых катализаторов, осажденных в виде металлической пены с оксидами и гидроксидами железа (Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ni foam) и кобальта (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Ni foam) на медные подложки, при восстановлении кислорода в спиртово-щелочной топливной смеси предложенной для разработанного ранее топливного элемента [1].

Выявлено, что при легировании никелевой пены оксидами кобальта и железом не только повышается электрохимическая активность катализатора и снижается сопротивление переносу заряда, но и улучшается стабильность катализатора [2,3].

Установлено, что присутствие в никелевой пене оксидов кобальта, приводит к облегчению процессов окисления этанола и восстановления кислорода. В частности, при одном и том же перенапряжении, при потенциале 100 мВ, плотность тока на никелевой пене с оксидами кобальта минимум в 2 раза больше, и составляет 40 мА/см<sup>2</sup>. Роль оксидов железа в составе никелевой пены не однозначна. В анолите топливного элемента они выполняют пассивирующую роль, ухудшая процесс окисления этанола. В католите, напротив, они способствуют снижению перенапряжения реакции восстановления кислорода и смещению начала этой реакции на 250 мВ в отрицательную область потенциалов, по сравнению с чистой никелевой пеной. Использование данных катализаторов в безмембранных щелочных этанольных топливных элементах позволит сделать следующий шаг к разработке технологий получения энергии нового поколения, позволяющих вырабатывать электроэнергию напрямую в результате электрохимических реакций и исключить процесс горения топлива.

### **Литература**

1. *Tarantseva, K.R., Gonopolsky, A.M., Tarantsev, K.V. [et. al]. Selection of Fuel Mixture for a New Generation Membraneless Fuel, Ecology and Industry of Russia, 2024, 28(4), p.20–26*
2. *Tarantseva, K.R., Tarantsev, K.V., Polyanskova, E.A. Catalytic activity and stability of ethanol oxidation catalysts based on transition metals and transition metal spinels in alkaline ethanol media, Chemical and Petroleum Engineering, 2023,59(7-8), p.596-602*
3. *Tarantseva, K.R., Tarantsev, K.V., Korosteleva, A.V. Catalytic Activity and Stability of Oxygen Reduction Catalysts Based on Silver and Nickel in Alkali-Ethanol Media, Chemical and Petroleum Engineering, 2023, 59(5-6), p. 532-539*

<sup>1</sup>Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01422, <https://rscf.ru/project/22-29-01422/>: «Разработка безмембранных щелочных спиртовых топливных элементов на основе двух несмешивающихся жидкостей с использованием наноструктурированных биметаллических и триметаллических катализаторов на металлических и углеродных носителях».

УДК 544.65

## ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ И ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ<sup>1</sup>

Молодкина Е.Б.,<sup>1</sup> Эренбург М.Р.,<sup>1</sup> Черткова В.П.,<sup>1,2</sup> Филиппов В.Л.,<sup>1</sup> Зайцев О.И.,<sup>1</sup> Левин Э.Е.,<sup>1,2</sup> Руднев А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119234, г. Москва, Ленинские горы, д. 1с3;

e-mail: [rudnev@phychе.ac.ru](mailto:rudnev@phychе.ac.ru)

Интерес к материалам на основе меди обусловлен их каталитической активностью в реакциях электровосстановления нитрат-анионов до аммиака и CO<sub>2</sub> до C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> углеводородов и спиртов. При этом структура поверхности медных катализаторов существенно влияет на селективность электрокаталитических процессов. Структурная чувствительность реакции восстановления CO<sub>2</sub> была продемонстрирована ранее с использованием монокристаллических электродов Cu(hkl) с точно структурированными поверхностями [1]. Сопоставление спектроскопических данных с теоретическими расчетами показало, что для Cu(111) характерно образование C<sub>1</sub>-продуктов, тогда как Cu(110) способствует образованию C<sub>2</sub>-продуктов [2]. Таким образом, формирование медных катализаторов с заданной структурой поверхности позволяет регулировать селективность электрокаталитических процессов. В связи с этим характеристика поверхностной структуры является важным аспектом при исследовании каталитических свойств.

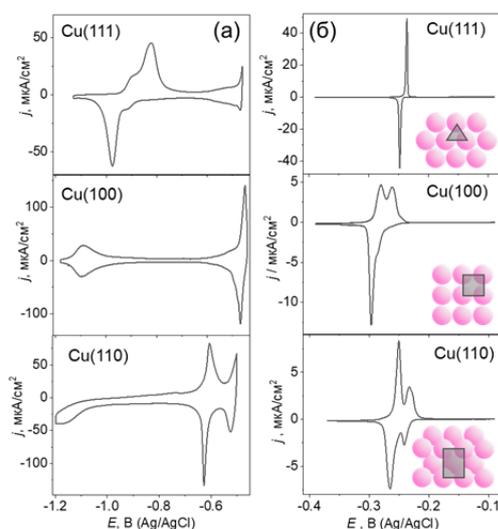


Рис. 1. ЦВА Cu(hkl) в растворах: (а) 0,1 М КОН (50 мВ/с) и (б) 0,1 М NaClO<sub>4</sub> + 10 мМ Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 1 мМ NaCl (0,5 мВ/с).

Структура поверхности меди также влияет на адсорбционные процессы, такие как адсорбция OH<sup>-</sup> (рис. 1а) и осаждение атомов свинца (рис. 1б). При этом вольтамперометрический отклик определяется наличием на поверхности электрода адсорбционных мест определенной геометрии, что позволяет получить информацию о поверхностной структуре. В данной работе синтезированы наноструктурированные и пористые медные электроды и охарактеризована структура их поверхности на основе сравнения вольтамперометрических откликов с данными для модельных поверхностей Cu(hkl). Получены оценки истинной поверхности медных электродов с развитой поверхностью на основе величин поляризационной емкости и по зарядам осаждения/растворения атомов свинца.

### Литература

1. Takahashi I., Koga O., Hoshi N., Hori Y // J. Electroanal. Chem., 2002. 533. P. 135.
2. Zhao Y., Zhang X.-G., Bodappa N., Yang W.-M., Liang Q., Radjenovica P.M., Wang Y.-H., Zhang Y.-J., Dong J.-C., Tian Z.-Q., Li J.-F. // Energy Environ. Sci. 2022. 15. P. 3968.

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-43-00142, <https://rscf.ru/project/24-43-00142/>

УДК 544.653.2

## КИНЕТИКА АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА Ag(I) НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Pd В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ<sup>1</sup>

Бочарникова М.Ю., Ловягина С.С., Грушевская С.Н., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, Россия 394018,  
г. Воронеж, пл. Университетская, д.1;  
e-mail: [sg@chem.vsu.ru](mailto:sg@chem.vsu.ru)

Оксидные фазы применяются в микро- и оптоэлектронике, при изготовлении фотодиодов и различного рода сенсоров. Область применения оксидных пленок определяется их свойствами, которые чувствительны к условиям получения, составу электрода и состоянию его поверхности. Из-за склонности гомогенных сплавов к селективному растворению возможно изменение в энергетическом состоянии и химическом составе поверхностного слоя, что не может не отразиться на кинетике последующего анодного оксидообразования. Цель работы - установить кинетические закономерности анодного формирования Ag(I) на сплавах системы Ag-Pd.

Исследования проведены на сплавах системы Ag-Pd с концентрацией палладия  $X_{Pd}$  от 5 до 30 ат.%, представлены  $\alpha$ -фазой [1]. Потенциостатическое анодное формирование оксида Ag(I) проводилось в деаэрированном растворе 0,1 М КОН при потенциалах  $E_{Ag(I)}$ , выбранных по данным вольтамперометрии и указанных на рисунке. С ростом концентрации палладия потенциал оксидообразования увеличивается.

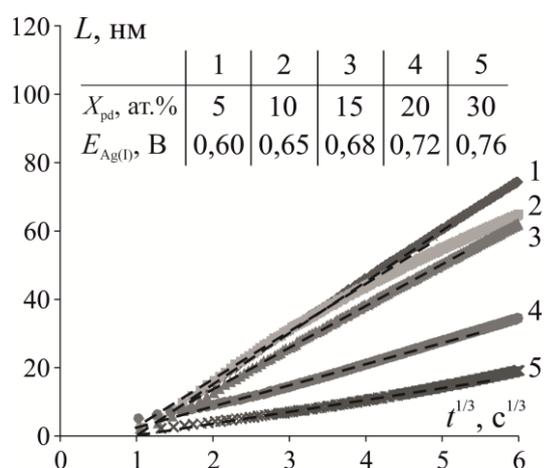


Рисунок. Зависимость от времени толщины пленки оксида Ag(I) на сплавах Ag-Pd в критериальных координатах

Для установления кинетической модели роста пленки оксида Ag(I) на Ag-Pd сплавах рассмотрены различные критериальные координаты, характерные для процессов электрохимического разряда, диффузии или миграции, лимитирующих анодный рост оксида [2]. Толщина оксидной фазы определена кулонометрически с учетом выхода по току.

Обнаружено, что для сплавов системы Ag-Pd толщина оксидной пленки увеличивается согласно кубическому закону (рисунок). Линейная зависимость в координатах  $L-t^{1/3}$  говорит о миграционном контроле процесса оксидообразования, скорее всего, миграция ионов серебра через растущую оксидную пленку.

### Литература

1. Белянская И.А., Бочарникова М.Ю., Грушевская С.Н., Козадеров О.А., Введенский А.В., Канькин С.В. // *Электрохимия*. — 2024. — Т. 60. — № 6. — С. 452-463.
2. Fujita K., Ando D., Uchikoshi M., Mimuraa K., Isshiki M. // *Applied Surface Science*. — 2013. — V. 276. — P. 347-358.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

УДК 544.636.2

## **СТРУКТУРА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ<sup>1</sup>**

**Чоба М.А., Сафонов В.А.**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1;  
e-mail [machoba@mail.ru](mailto:machoba@mail.ru); [safon@elch.chem.msu.ru](mailto:safon@elch.chem.msu.ru)*

Графит – важный электродный материал, широко используемый как в аналитической химии, так и в электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, Li- и Na-ионные батареи, суперконденсаторы. Кроме того, графит недорог, химически инертен, стабилен в широком диапазоне потенциалов, имеет хорошую электропроводность и проявляет активность в ряде окислительно-восстановительных реакций. Вместе с тем, электрохимические измерения на графитовых электродах – весьма сложная экспериментальная задача. Результаты таких измерений и их интерпретация сильно зависят от метода синтеза электродов и процедуры их подготовки к измерениям. Поэтому принципиально важно разработать условия, которые позволили бы получать исходное (стандартное) состояние его поверхности, хорошо воспроизводимое от одного эксперимента к другому. Применение методики механического обновления поверхности электрода непосредственно в растворе электролита позволяет решить проблему получения хорошо воспроизводимого от измерения к измерению начального (стандартного) состояния границы электрод-раствор (см., например, [1, 2] и ссылки там).

В настоящей работе проанализированы результаты, полученные в ходе *in situ* измерений емкости двойного электрического слоя на механически обновляемом графитовом электроде в водных растворах и растворах на основе апротонных растворителей: пропиленкарбоната и диметилформамида. В качестве поверхностно неактивных электролитов использовались соли  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{KPF}_6$  и  $\text{NaPF}_6$ . На основании результатов, полученных методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии, в указанных растворах были установлены интервалы потенциалов, в которых поведение обновляемого графитового электрода может быть описано схемой идеально поляризуемого электрода с фрактальными характеристиками. Измеренные при этих потенциалах емкостные кривые имеют характерные особенности: при потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности, величины емкости двойного электрического слоя графитового электрода примерно в 1.5 – 2 раза ниже аналогичных величин, наблюдаемых на типичных ртутеподобных металлах; в то же время при потенциалах, отвечающих отрицательным зарядам поверхности, имеет место тенденция сближения (практического слияния) указанных выше величин емкости.

Анализ полученных данных показал, что характерные особенности емкостных кривых на графитовом электроде связаны с полупроводниковыми свойствами материала электрода. Предложен и обоснован новый подход к модельному описанию экспериментальных данных, который позволил оценить такие важные с точки зрения полупроводниковых свойств параметры материала исследованного электрода как потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в зоне проводимости.

### **Литература**

1. Victor A. Safonov, Maria A. Choba // J. Electroanal. Chem., 2022. V. 904. P.115951.
2. Safonov V.A., Choba M.A. // Russ. J. Electrochem., 2024. Vol. 60. No. 11. P. 893.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках программа развития МГУ имени М.В. Ломоносова, тема АААА-А21-121011590088-4.

УДК 51-7

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Кошев А.Н.<sup>1</sup>, Варенцов В.К.<sup>2</sup>, Кузина В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Россия  
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д.28;

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Россия,  
г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18;  
e-mail: [ankoshev@rambler.ru](mailto:ankoshev@rambler.ru)

При создании композитных и нанокompозитных материалов на основе углеродных волоконных материалов (УВМ) необходима организация процесса нанесения электрохимического покрытия пористого материала, обеспечивающая равномерный осадок на углеродных нитях, составляющих катод проточного трехмерного электрода или осадок определенного профиля по толщине электрода. Для определения наиболее благоприятных условий электроосаждения использование математического моделирования позволяет ставить и решать задачи оптимизации и оптимального управления процессом металлизации. В большинстве электрохимических систем реализуются теоретические законы миграции и конвекции заряженных частиц, описываемые системой дифференциальных уравнений в частных производных, специальные преобразования которой с учетом псевдогомогенности среды, когда в каждой точке электродного пространства протекает реакция осаждения ионов металла на твердой фазе среды, приводит к системе дифференциальных и алгебраических уравнений, которая может быть решена известными методами вычислительной математики. Электрохимические параметры процесса и системы являются зависимыми как от времени процесса, так и от координаты по толщине электрода, при этом, такие величины, как удельная электропроводность углеродного волоконного материала, удельная реакционная поверхность и коэффициент пористости материала электрода рассматриваются в работе в качестве управляющих конструктивных параметров задачи оптимизации равномерности распределения электрохимического процесса по толщине проточного трехмерного электрода из УВМ. Методы расчета распределения электрохимического процесса металлизации УВМ с учетом динамического изменения перечисленных параметров в процессе электролиза разработаны нами и опубликованы, например, в монографии [1]. Осуществлена постановка задачи оптимизации и оптимального управления процессами электрохимической металлизации в виде задачи оптимального математического управления, для решения которой использован классический метод максимума С.Л. Понтрягина. Разработана компьютерная программа для численной реализации метода, получены результаты численных расчетов [2]. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

### **Литература**

1. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. Окислительно-восстановительные процессы на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование. Теория. Эксперимент: монография. Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, 2020.
2. Гвоздева И.Г., Кошев А.Н., Воронцов А.А. Программный комплекс для расчета параметров электрохимического процесса в проточных углеродных волоконных электродах. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2022616439, 08.04.2022. Заявка № 2022614434 от 24.03.2022.

УДК 544.653.3

## **ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ФОЛЬГИ СПЛАВА Pd-4In-0.5Ru НА СТРУКТУРУ И ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ<sup>1</sup>**

**Морозова Н.Б.<sup>1,2</sup>, Федерякина А.А.<sup>1</sup>, Донцов И.А.<sup>1,2</sup>, Введенский А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, Россия 394018, г. Воронеж,  
Университетская пл. д.1;*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия 119334,  
г. Москва, Ленинский проспект, д. 49;  
e-mail: mnb@chem.vsu.ru*

Фольга из сплава Pd-4In-0,5Ru (ат. %) является хорошим материалом для мембранной технологии получения водорода высокой чистоты. Оптимальный по составу сплав Pd-4In-0,5Ru обладает высокой пластичностью, прочностью в интервале температур 573-973 К, низким расширением при наводороживании, хорошей коррозионной стойкостью и высокой водородопроницаемостью. Получение мембран методом холодной прокатки подразумевает загрязнение поверхности веществами, используемых при прокатке, артефакты которых полностью не удаляются даже при последующем отжиге сплава. Целью данной работы являлось выявление оптимального способа обработки поверхности фольги сплава Pd-4In-0,5Ru для получения максимальной водородопроницаемости.

Исследуемая фольга сплава Pd-4In-0,5Ru толщиной 70 мкм получена методом холодной прокатки. Пять из шести анализируемых образцов фольги подвергались воздействию ультразвука в ацетоне и в дистиллированной воде в течение разного времени. Время выдерживания увеличивалось от первого (без воздействия) к 6 образцу. Образцы фольги использовали как с применением механической зачистки поверхности на водной суспензии MgO, так и без нее.

Исследования выполнены в деаэрированном водном растворе 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> методами циклической вольтамперометрии и катодно-анодной хроноамперометрии. Каждый образец подвергали четырехкратному циклированию в широкой области потенциалов. На всех исследуемых образцах циклирование потенциала приводит к проявлению пика ионизации H и одновременному подавлению пика электроокисления артефактов прокатки. Влияние механической обработки поверхности выражается через увеличение пика ионизации атомарного водорода.

Количественная оценка водородопроницаемости проведена с применением математической модели, описывающей инжекцию и экстракцию атомарного водорода для образцов полубесконечной толщины. По катодным спадам катодно-анодных хроноамперограмм за время наводороживания 10 с, рассчитывали коэффициент водородопроницаемости  $K_D$  ( $K_D = D_H^{1/2} \cdot \Delta c_H$ ), константы скоростей инжекции  $\vec{k}$  и экстракции атомарного водорода  $\vec{k}$ . Величина  $K_D$  наиболее высокие значения принимает для образца 6 при использовании длительного воздействия УЗ. Полученные данные практически полностью подтверждают анализ вольтамперограмм. Инжекция атомарного водорода, как и водородопроницаемость, облегчается для образца 6. В тоже время, константа скорости экстракции практически не меняется при использовании УЗ. Данный факт говорит о том, что УЗ не оказывает влияние на объем сплава, а изменяет лишь его поверхностное состояние.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-19-00767.

УДК 544.653.23

## **ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖКИ НА СКОРОСТЬ РОСТА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ<sup>1</sup>**

**Кушнир С.Е.<sup>1</sup>, Кузнецов М.Е.<sup>1</sup>, Девянина Н.П.<sup>1</sup>, Капелюшников А.С.<sup>1</sup>, Комарова Т.Ю.<sup>1</sup>, Росляков И.В.<sup>1</sup>, Лысков Н.В.<sup>2</sup>, Свяховский С.Е.<sup>1</sup>, Напольский К.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3;

<sup>2</sup> ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр.

академика Н.Н. Семенова, д. 1;

e-mail: [kushnir@elch.chem.msu.ru](mailto:kushnir@elch.chem.msu.ru)

В результате анодного окисления алюминия на его поверхности образуется анодный оксид алюминия (АОА). Этот процесс используется для защиты алюминиевых деталей от коррозии. Даже при анодировании высокочистого алюминия получаемое покрытие визуально неоднородно. Одной из причин возникновения неоднородности может быть кристаллографическая ориентация алюминия, влияющая на протекание процесса анодирования. В ходе работы были получены систематические данные о влиянии кристаллографической ориентации алюминиевой подложки на скорость анодного окисления алюминия и скорость формирования АОА при различных напряжениях анодирования в электролитах на основе серной, щавелевой и селеновой кислот. Экспериментально определены количественные зависимости относительного сдвига положения фотонной запрещённой зоны ( $\Delta\lambda_{\text{ФЗЗ}}$ ) от кристаллографической ориентации алюминиевой подложки и среднего напряжения анодирования. В 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 1 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  при низких напряжениях наибольший (положительный)  $\Delta\lambda_{\text{ФЗЗ}}$  наблюдается для АОА, образованного на зёрнах, с ориентацией близкой к (100) в направлении нормали, тогда как наименьший (отрицательный)  $\Delta\lambda_{\text{ФЗЗ}}$  наблюдается на зёрнах Al(111). С ростом среднего напряжения анодирования зависимость изменяется на противоположную: наибольший  $\Delta\lambda_{\text{ФЗЗ}}$  наблюдается на зёрнах с ориентацией близкой к (111), а наименьший – для Al(100). Данные оптической профилометрии показали, что зависимость скорости электрохимического окисления алюминия от ориентации подложки и напряжения анодирования на качественном уровне повторяет зависимость  $\Delta\lambda_{\text{ФЗЗ}}$ . Наименьшее влияние кристаллографической ориентации подложки наблюдается в области средних напряжений: 12,5 В для 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 В для 1 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и 50 В для 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Максимальный эффект влияния кристаллографической ориентации на  $\lambda_{\text{ФЗЗ}}$  зафиксирован в 1 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  в случае анодирования при 40–45 В: 22,6%. Сдвиг  $\lambda_{\text{ФЗЗ}}$  вызван в пределах погрешности исключительно зависимостью толщины и, следовательно, скорости роста АОА от кристаллографической ориентации алюминиевой подложки в нормальном направлении. Таким образом, найденные экспериментальные зависимости  $\Delta\lambda_{\text{ФЗЗ}}$  от кристаллографической ориентации алюминиевой подложки совпадают с зависимостью относительного изменения скорости формирования АОА от кристаллографической ориентации алюминиевой подложки.

### **Литература**

1. *Kushnir S.E., Kuznetsov M.E., Roslyakov I.V., Lyskov N.V., Napolskii K.S.*, Nanomaterials 2022 №12 С. 4406. <https://doi.org/10.3390/nano12244406>.
2. *Kushnir S.E., Devyanina N.P., Roslyakov I.V., Lyskov N.V., Stolyarov V.S., Napolskii K.S.*, J. Phys. Chem. Lett. 2024 №15 С. 298–306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c03287>.

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00973, <https://rscf.ru/project/22-23-00973/>

УДК 544.03

## **ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ НАКОПЛЕНИЕ АДАТОМОВ КАК ПРИЧИНА ЗАДЕРЖКИ НУКЛЕАЦИИ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

**Гамбург Ю. Д.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [gamb@list.ru](mailto:gamb@list.ru)*

Недостатком общепринятой модели нуклеации является тот факт, что прежде всего предполагается, что зародыши появляются уже в момент наложения на электрод заданного перенапряжения, независимо от того, имеет ли место мгновенная или прогрессирующая нуклеация, то есть возникают они сразу все или с некоторой конечной константой скорости. Поэтому ток сразу возрастает во времени. В действительности это так не всегда, а только в тех случаях, когда начальная величина заполнения поверхности электрода адатомами разряжающегося металла  $C_S$  достаточна для начала нуклеации при данном перенапряжении  $\eta$ . В противном случае требуется время для того, чтобы величина  $C_S$  достигла необходимой критической величины.

По этой причине сразу после наложения требуемого потенциала, т. е. уже в момент  $t = 0$ , вместо  $I = 0$  с последующим возрастанием по закону  $I = \text{const} \cdot t^\alpha$  (где показатель степени зависит от типа нуклеации), нередко регистрируется некоторый ненулевой ток. Затем ток спадает в течение некоторого времени, достигает минимума и далее возрастает. В подобных случаях остается неопределенным момент начала нуклеации, который не совпадает ни с  $t = 0$ , ни с моментом минимума тока.

В настоящем сообщении эти процессы рассмотрены для модели, в которой нуклеация имеет место на однородной и притом инородной поверхности, причем рост зерен (образование сверхкритических кластеров) начинается лишь после того, как на поверхности катода возникают критические зародыши.

Основы выполненного расчета состоят в следующем. Потенциостатическая нуклеация обычно производится при сравнительно небольших отклонениях от равновесного потенциала, когда зависимость  $i(\eta)$  можно считать линейной, а именно  $i = i_0 n F \eta / (RT)$ . При этом накопление адатомов на поверхности электрода. В простейшем случае, когда их первоначальная поверхностная концентрация  $C_S^0$  равна нулю, в начальный момент

$$i(0) = dC_S/dt = i_0 n F \eta / (RT),$$

если  $C_S$  выражать в электрических единицах ( $\text{Кл}/\text{м}^2$ ), а в моль/ $\text{м}^2$  в секунду это составит

$$dC_S/dt = i_0 \eta / (RT).$$

По мере возрастания  $C_S$  этот ток будет уменьшаться в соответствии с

$$dC_S/dt = [i_0 \eta / (RT)] \cdot (1 - C_S(t) / C_S^{\text{max}}).$$

Решение этого дифференциального уравнения позволяет получить искомую зависимость  $i(t)$ . В окончательном виде решение это имеет вид

$$\ln i = \ln i(0) - at$$

Итак, для нахождения момента начала нуклеации и роста зародышей следует построить зависимость  $\ln i$  от времени, которая в рассматриваемый период процесса является линейной. Момент отклонения от линейности и есть время начала нуклеации.

Полученный результат сопоставлен с экспериментальными данными различных авторов, полученных в различных режимах нуклеации, и получено их удовлетворительное совпадение с предложенным методом.

УДК 544.636/.638

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ЭТАЛАЙНА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ Pt(hkl)<sup>1</sup>

Молодкина Е.Б., Руднев А.В., Адилова С.С., Глухов В.М., Эренбург М.Р.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [mehrenburg@phyche.ac.ru](mailto:mehrenburg@phyche.ac.ru)

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – отдельный класс растворителей с особыми свойствами, создающими новые возможности для электроосаждения (ЭС) металлов и сплавов. Эталайн – смесь холинхлорида и этиленгликоля (ЭГ) – один из наименее вязких ГЭР, что обуславливает его частое применение при изучении ЭС. Пониманию процесса ЭС значительно способствуют данные по структурной чувствительности, которые получают при помощи монокристаллических электродов. В настоящей работе изучено поведение базисных монокристаллов Pt(hkl) в эталайне и растворах AgCl в эталайне.

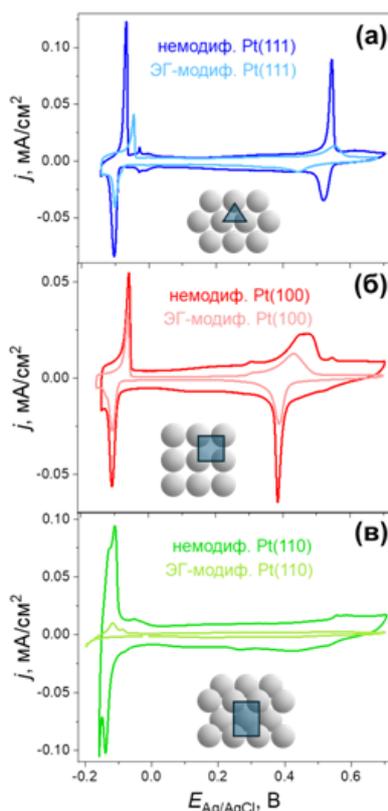


Рис. 1. Стационарные ЦВА на (а) Pt(111), (б) Pt(100), (в) Pt(110) в 0.01 М AgCl в эталайне. Скорость развертки потенциала 0.01 В/с.

На основании имеющихся данных о разложении ЭГ на платине с формированием СО-подобных частиц предложена стадия обработки Pt(hkl) для сравнения данных на модифицированной ЭГ поверхности с данными без такой предобработки. Сопоставлены данные в не содержащем серебра растворе и данные по электросорбции и фазовому осаждению Ag на трех базисных монокристаллах Pt. Модификация ЭГ приводит к отравлению поверхности блокирующим адсорбатом, что вызывает заметное снижение двойнослойных токов и токов, связанных со специфической адсорбцией компонентов эталайна и с осаждением Ag при недонапряжении (upd) по сравнению с данными на немодифицированных Pt(hkl). Также продемонстрировано, что фазовое осаждение серебра из эталайна на Pt(hkl) начинается практически при нулевом перенапряжении на всех электродах (за исключением ЭГ-модифицированной Pt(110)), что, вероятно, связано с присутствием на поверхности адслоя Ag (на немодифицированных электродах) и островков адслоя Ag (на модифицированных). В целом, осаждение Ag протекает по механизму Странского–Крастанова. При осаждении на немодифицированных электродах одновременно образуется двумерный и трехмерный осадок. На ЭГ-модифицированных электродах при умеренных перенапряжениях осадок растет в виде ограниченных эпитаксиальных кристаллитов.

<sup>1</sup> Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00248, <https://rscf.ru/project/23-23-00248/>.

УДК 544.654.2

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Pd-Mo ИЗ АЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Кузнецов В.В.<sup>1,3,4</sup>, Тележкина А.В.<sup>1</sup>, Подловченко Б.И.<sup>2</sup>, Жуликов В.В.<sup>1,4</sup>,  
Пшеничкина Т.В.<sup>1</sup>

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

2 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия;

3 – Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия;

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

e-mail: [vitkuzn1@mail.ru](mailto:vitkuzn1@mail.ru)

В данной работе предпринята попытка получения сплава Pd-Mo электроосаждением, при этом содержание молибдена в катодном осадке должно было составлять ~30%. Сначала электроосаждение проводили из цитратного электролита следующего состава: 0.2 М Na<sub>3</sub>Cit, 0.04 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0.1 М KCl. Концентрация хлорида палладия варьировалась в пределах 0.04–0.08 М. pH приготовленных растворов составлял 8.26–8.92. Электроосаждение проводили в деаэрированном (Ar, 30 мин) при потенциалах -450, -600, -750, -900 мВ. В данных условиях включение молибдена в катодный осадок составляло 11–12%. Требуемый результат не был получен.

Для дальнейших исследований был использован ацетатный электролит, описанный в [1]. К указанному электролиту добавляли хлорид палладия в количестве 0.001–0.005 моль/л. Электроосаждение проводили в диапазоне плотностей тока 0.125–0.75 А/см<sup>2</sup>. pH растворов был равен 8.8–9.5; осаждение сплавов проводили в деаэрированном (Ar, 30 мин) растворе в гальваностатическом режиме. Осаждение необходимо проводить при охлаждении раствора. Электролит сильно разогревается из-за выделения Джоулева тепла, что приводит к резкому ухудшению качества осадка. Зависимость содержания молибдена от плотности тока представлена на рисунке 1.

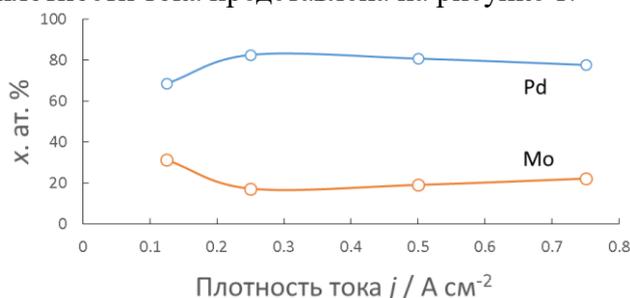


Рис. 1. Зависимость состава электролитических осадков ( $c(\text{PdCl}_2) = 0.003 \text{ М}$ ) от плотности тока.

Наиболее близкие к желаемым составы сплавов были получены при концентрации PdCl<sub>2</sub> равной 0.003 М. Концентрации остальных компонентов раствора были оставлены без изменений (CH<sub>3</sub>COOK – 4, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> – 4, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> – 0.00347 моль/л). При использовании данного состава удавалось получить осадки, содержащие 20–25% молибдена.

### Литература

1. Кузнецов В. В., Волков М. А., Жирухин Д. А., Филатова Е. А. // Электрохимия. — 2018. — Т. 54, № 12. — С. 1025

УДК 544.65

## ФОРМИРОВАНИЕ И РЕДОКС-ПОВЕДЕНИЕ СУБМОНОСЛОЕВ NO НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100)<sup>1</sup>

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

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [Molodkina\\_elen@mail.ru](mailto:Molodkina_elen@mail.ru)

Электрохимическое поведение NO на платиновых электродах – важная часть электрохимии азотсодержащих соединений. Применение монокристаллических электродов с хорошо определенными поверхностями различной ориентации позволяет установить корреляции между структурой адсорбционных мест на поверхности и их реакционной способностью в отношении редокс-переходов NO. В частности, ранее было показано, что насыщенный адслоем NO<sub>ads</sub>/Pt(100) стабилен в области потенциалов 0,4–0,9 В и восстанавливается до ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> при  $E < 0.4$  В. При частичном восстановлении такого адслоя реализуется поверхностный процесс NO<sub>ads</sub> ↔ NH<sub>3ads</sub> в области потенциалов 0,5–0,8 В. Был предложен островковый механизм разрушения адслоя, заключающийся в протекании редокс-реакций по границам постепенно разрушающихся островков (доменов упорядоченного адслоя).

В настоящей работе изучено редокс-поведение ненасыщенных адслоев NO с разным заполнением  $\theta_{NO}$ . При формировании адслоев NO выдержкой в подкисленных разбавленных нитритных растворах в течение различного времени можно получить адсорбат с различным заполнением по NO. При его восстановлении в потенциодинамическом режиме обнаружена зависимость положения и количества пиков на вольтамперограмме (ЦВА) от  $\theta_{NO}$  (Рис. 1). При небольших  $\theta_{NO}$  уже при 0,6 В наблюдается катодный пик, который постепенно сдвигается в область более отрицательных значений (кривые 1–3). При больших  $\theta_{NO}$  этот пик пропадает, а на ЦВА возникает пик при 0,45 В, наблюдаемый только при промежуточных  $\theta_{NO}$  (кривые 4, 5); начиная с заполнений более половины ( $\theta_{NO}$ )<sub>max</sub> (кривые 4–6) появляется и растет пик при ~0,3 В, характерный для насыщенных адслоев NO. Согласно описанной выше

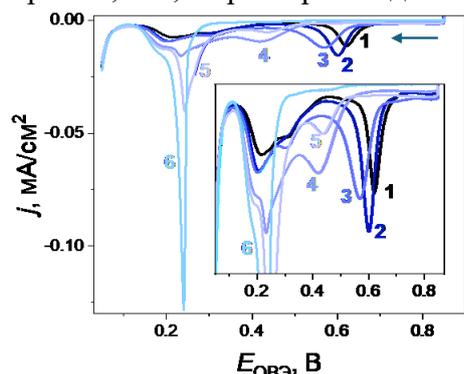


Рис. 1. Катодные ветви ЦВА в интервале 0,85–0,05 В на ненасыщенных адслоях NO на Pt(100) с разным заполнением  $\theta_{NO}$ : 1 – 0,148; 2 – 0,245; 3 – 0,336; 4 – 0,378; 5 – 0,446; 6 – ~0,5 (насыщенный адслоем).

островковой модели, пики при ~0,45 и ~0,6 В связаны с процессами, протекающими по границам островков и/или на разупорядоченных участках адслоя NO, а также отвечающими отдельным частицам NO.

Также показано, что частичное разрушение адслоя NO при циклировании в области 0.60–0.85 В вызывает перестройку в адслое: частицы NO, находящиеся на границах упорядоченных островков либо на малоупорядоченных участках адслоя, десорбируются; при этом значительная часть этих частиц реадсорбируется, давая вклад в пики при 0,6 В (предположительно, отдельные молекулы NO) и 0,3 В (участки упорядоченного адслоя NO). Такая зависимость вольтамперограммы восстановления адслоя NO на Pt(100) от степени заполнения по NO получена впервые и в литературе ранее не описана.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ.

УДК 544.023

## **СТРУКТУРА, КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ni-Re-P, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ<sup>1</sup>**

**Крутских В.М.<sup>1</sup>, Жуликов В.В.<sup>1</sup>, Горюнов Г.Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1;

e-mail: [krut\\_ipc@bk.ru](mailto:krut_ipc@bk.ru)

Сплавы на основе рения являются перспективными материалами для авиационно-космической техники, а также высокоэффективными каталитическими системами для нефтехимических производств и электрохимических реакций. Удобным методом синтеза подобных сплавов является химико-каталитическое осаждение из водных растворов. В представленной работе осаждение сплава Ni-Re-P на медные основы проводили из растворов, содержащих гипофосфит натрия в качестве восстановителя. Изучена морфология, элементный состав, микроструктура, коррозионное поведение и электрокаталитические свойства полученных покрытий

Получены покрытия, содержащие от 30 до 36 ат.% рения и 7-12 ат.% фосфора. Установлено, что покрытия обладают равномерной крупноглобулярной структурой. На основании спектров РФЭС высокого разрешения установлено, что рений присутствует в полученных покрытиях преимущественно в нулевой степени окисления, никель в форме гидроксидов. Обнаружено, что с увеличением содержания перрената калия в растворе изменяется микроструктура покрытий. Ni-Re-P сплавы полученные из растворов с большой концентрацией перрената калия в растворе (40 – 60 ммоль/л) имеют нанокристаллическое строение с размером зерна 10 – 30 нм и формируются с текстурой роста по базисной плоскости (0002) ГПУ решетки рения. Полученная нанокристаллическая структура обладает коррозионной стойкостью как в растворах HCl, так и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По данным РФЭС высокая коррозионная устойчивость данной структуры обусловлена реализацией сильных металлических связей Ni – Re, что должно повышать энергию выхода катиона в раствор. В кислой среде потенциал коррозии сплава, осажденного из раствора с содержанием KReO<sub>4</sub> 10 мМ, более электроотрицательный, чем потенциал коррозии меди. В ходе растворения никеля образуются ионы Ni<sup>2+</sup>, соединений пассивирующих поверхности не обнаружено. Для сплава, осажденного из раствора с содержанием KReO<sub>4</sub> 30 мМ, потенциал коррозии более электроположительный, чем потенциал коррозии меди. Наблюдается одновременное растворение никеля из сплава, а также подслоная коррозия меди. Сплав Ni-Re-P с максимальным содержанием рения (36, 16 ат. % Re) обладающий переходной структурой от рентгеноаморфной к нанокристаллической, проявляет максимальную каталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода (РВВ). Высокий каталитический эффект безусловно связан с аморфностью структуры сплава. В сплаве, полученном из раствора, содержащего 50 мМ KReO<sub>4</sub>, и термообработанном сплаве возникает упорядоченная структура, которая снижает его каталитические свойства. Установлен аномальный тафелевский наклон поляризационных кривых реакции выделения водорода в кислой среде (80 – 90 мВ).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

УДК 544.653

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ ИЗ ФОРМИАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Кузнецов В.В.<sup>1,3</sup>, Балабанова О.А.<sup>1</sup>, Железнов Е.В.<sup>2</sup>, Тележкина А.В.<sup>1</sup>

1 – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ;

2 – EKOL s r.o., г. Ледеч-над-Сазавою, Чешская Республика;

3 – Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, РФ;

e-mail: [vitekuzn1@mail.ru](mailto:vitekuzn1@mail.ru)

В данной работе предпринята попытка оптимизации состава и режима работы формиатного электролита хромирования Cr(III) с целью получения качественных хромовых осадков. Покрытия осаждали из электролита, содержащего 0,5 М Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,6-2 М NaHCO<sub>2</sub> при комнатной температуре. Электроосаждение проводили в ячейке без разделения катодного и пространства; покрытие наносили при катодной плотности тока 5-20 А/дм<sup>2</sup> на предварительно обезжиренную и протравленную медную основу площадью 0,1 дм<sup>2</sup>; в качестве анодов использовали сетку из платинированного титана. рН электролита поддерживали в пределах 1,1-2,0, корректировали серной кислотой или гидроксидом натрия. Содержание в электролите Cr(III) контролировали с применением обратного титрования с ЭДТА, в качестве индикатора использовали мурексид. Титрование проводили сульфатом никеля.

Наилучшее качество осадков наблюдалось при значении рН 1,5 в диапазоне катодных плотностей тока от 8 до 18 А/дм<sup>2</sup> и концентрации формиата натрия 1-1,4 М. Фотографии покрытий, полученных в данных условиях, представлены на рисунке 1 (а-в).

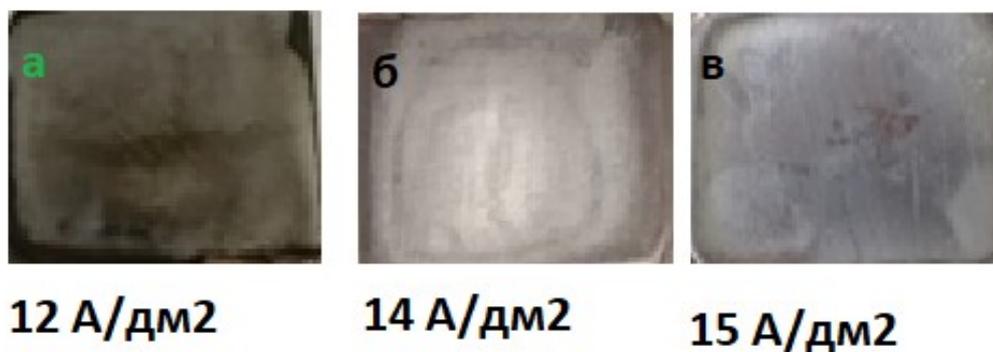


Рисунок 1. Фотографии покрытий, полученных из формиатного электролита хромирования при различных плотностях тока.

В отсутствие экранов и дополнительных токоотводов в формиатном электролите хромирования Cr(III) удалось получить компактные металлические покрытия по всей рабочей поверхности образцов. Несмотря на корректировку значения рН перед каждым опытом, качество покрытий снижалось по мере работы электролита и становилось неудовлетворительным после объёмной токовой нагрузки прим. 70 А·ч/л. Дальнейшая корректировка по формиат-иону позволила восстановить работоспособность электролита, в связи с чем мы предполагаем, что наблюдаемое ухудшение качества получаемых покрытий происходит ввиду снижения содержания комплексообразующих анионов формиата за счёт протекания анодного процесса. Таким образом, выполнение соответствующих корректировок позволяет использовать данный электролит для нанесения качественных хромовых покрытий при комнатной температуре.

УДК 544.654.2

## КОНТАКТНОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ В ГЛУБОКОМ ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ<sup>1</sup>

**Филиппов В.Л., Руднев А.В.**

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [FilippovVL@phych.ea.ru](mailto:FilippovVL@phych.ea.ru)

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), состоящие из смеси кислот и оснований Льюиса или Брэнстеда, обладают высокой ионной проводимостью, хорошей термической и электрохимической стабильностью и способны растворять различные соли и оксиды металлов, что делает их перспективными средами для электроосаждения металлов и сплавов. Перспективным ГЭР для электроосаждения является эталайн (смесь холинхлорида и этиленгликоля), имеющий относительно низкую вязкость. В растворах в эталайне ионы меди образуют хлоридные комплексы [1], что предположительно может привести к торможению контактного осаждения (КО) меди на электроотрицательных подложках, таких как железо и стали. В работе впервые исследовано контактное и электрохимическое осаждение меди на железе, углеродистой стали (УС) и нержавеющей стали (НС) в растворах  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuCl}_2$  в эталайне.

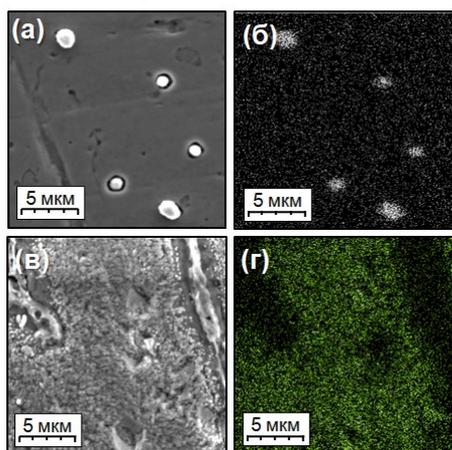


Рис. 1. (а,в) СЭМ-изображения и (б,г) ЭДРС-карты распределения  $\text{Cu}$  по поверхности  $\text{Fe}$  после 30 мин выдержки в эталайне, содержащем (а,б)  $0,3 \text{ M CuCl}$ , (в,г)  $0,3 \text{ M CuCl}_2$

Методами ИСП-МС, СЭМ, АСМ и ЭДРС установлено, что КО меди в растворах  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в эталайне протекает на  $\text{Fe}$  и УС и практически не протекает на НС, ввиду высокой пассивности ее поверхности. При этом, скорость КО в эталайне значительно ниже, чем в водных растворах, что вызвано как разной термодинамикой процессов, так и значительно более медленной диффузией комплексных ионов меди в эталайне [2]. И на  $\text{Fe}$ , и на УС в растворе  $\text{Cu(I)}$  преимущественно формируются крупные кристаллы  $\text{Cu}$ , окруженные язвами, формирующимися при растворении  $\text{Fe}$  (рис. 1а,б). В растворе  $\text{Cu(II)}$ , напротив, формируются равномерные слои  $\text{Cu}$  (рис. 1в,г). В случае УС, при растворении железа происходит насыщение поверхности углеродом, что значительно замедляет процесс КО. Установлено, что КО не влияет на процесс электроосаждения меди в эталайне.

Гальванические осадки  $\text{Cu}$  имеют хорошее сцепление с  $\text{Fe}$  и УС и слабое с НС из-за оксидных слоев на ее поверхности, однако предварительные эксперименты показали, что добавление в раствор воды может улучшить адгезию  $\text{Cu}$  к НС.

### Литература

1. Hartley J.M. et al. // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. № 12. P. 6280.
2. Filippov V.L. et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024. V. 965. P. 118372.

<sup>1</sup> Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования РФ

УДК 544.65

## **БЕСТОКОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Pd(Mo<sub>2</sub>C); ЕГО КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>**

**Жуликов В.В.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>2</sup>, Подловченко Б.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

<sup>3</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1;

e-mail: [vladimirzh91@gmail.com](mailto:vladimirzh91@gmail.com)

Сплавы и композиционные материалы на основе палладия рассматриваются как наиболее эффективные катализаторы для ряда электрохимических процессов (реакций выделения кислорода и водорода, окисления низкомолекулярных органических соединений). Одним из методов получения подобных материалов является бестоковое осаждение палладия на каталитически-активные основы. В качестве покрываемой основы могут выступать неблагородные металлы, оксиды поливалентных d-элементов, карбиды металлов. Карбид молибдена представляет интерес в качестве основы композиционного материала в связи с его доступностью, электрокаталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода, низким удельным электрическим сопротивлением.

В данной работе проведены исследования кинетических закономерностей процесса бестокового нанесения палладия на  $\beta$  Mo<sub>2</sub>C, изучена структура, состав, морфология полученного композиционного материала, исследовано его коррозионное поведение и электрокаталитические свойства.

Показана возможность бестокового осаждения палладия на Mo<sub>2</sub>C при повышенной температуре. Установлено, что палладий осаждается на поверхности карбида молибдена в форме отдельных пластин, при этом не наблюдается образования структуры «ядро-оболочка». На основании данных РФЭС и РФА установлено, что палладий в полученном композиционном материале представлен в форме оксидов (поверхностный слой) и металла; молибден в формах Mo<sub>2</sub>C и MoO<sub>3</sub>.

Коррозионное поведение полученного композиционного материала в 1 Н растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изучено методом циклической вольтамперометрии в диапазоне 300-1250 мВ (ОВЭ) с последующим анализом рабочих растворов методом ICP-MS. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о смешанном механизме коррозионного процесса, включающем прямое электрохимическое растворение палладия с образованием Pd<sup>2+</sup> и формирование поверхностного слоя оксида PdO. Установлено, что осажденный палладий повышает скорость растворения Mo<sub>2</sub>C при проведении коррозионных испытаний.

Электрокаталитическая активность изучена по отношению к реакциям выделения водорода и окисления муравьиной кислоты. Установлено, что каталитическая активность Pd(Mo<sub>2</sub>C) по отношению к реакции выделения водорода сопоставима с промышленными катализаторами на основе Pd(C). Обнаружено, что электрокаталитическая активность Pd(Mo<sub>2</sub>C) по отношению к реакции окисления муравьиной кислоты заметно превосходит активность электрохимического сплава Pd-Mo, изученного ранее. Показана устойчивость электрокаталитических свойств полученного материала во времени.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

544.642.076.2

## **ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХРОМИРОВАНИЯ ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

**Аршинова И.С.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1</sup>, Тележкина А.В.<sup>1</sup>, Железнов Е.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;*

<sup>2</sup>*EKOL s.r.o., Ледеч-над-Сазавоу, Чехия;*

*e-mail: [arshinova.i.s@muctr.ru](mailto:arshinova.i.s@muctr.ru)*

В настоящее время разработка электролитов хромирования на основе Cr(III) рассматривается как альтернатива токсичным электролитам на основе оксида Cr(VI) [1]. Однако существующие электролиты «трехвалентного» хромирования имеют ряд существенных недостатков: нестабильность в работе, невозможность осаждения толстых покрытий (>10 мкм). Указанные сложности связаны с особенностями координационной химии Cr(III). Октаэдрические комплексы Cr(III), обладающие устойчивой электронной конфигурацией  $d^3$ , кинетически инертны в реакциях замещения лигандов. Это ведет к тому, что состав комплексов в электролитах на основе Cr(III) часто является невоспроизводимым и тяжело поддается контролю.

Целью данной работы стало установление химической природы комплексных соединений в формиатных растворах «трехвалентного» хромирования и определение их способности к электрохимическому восстановлению.

Состав использованных растворов был следующим (моль/л):  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  – 0.5,  $\text{HCOONa}$  – 1.4. pH –  $2.0 \pm 0.05$ . Анодом служила сетка платинированного титана.

Для исследования были выбраны три электролита: 1) свежеприготовленный электролит; 2) электролит, прошедший электрохимическую проработку при плотности тока  $0.12 \text{ A/cm}^2$  в течение 3 часов; 3) электролит, хранившийся без проработки 1 месяц, а затем проработанный указанным выше способом.

Наилучшим внешним видом обладали покрытия, осажденные из электролита 2, при этом получение качественных покрытий из электролита 3 оказалось невозможным.

Анализ полученных в ходе работы спектров поглощения позволил сделать следующие выводы: 1) координационные соединения, существующие в исследованных растворах, имеют псевдооктаэдрическую симметрию; 2) проработка электролита предположительно приводит к замещению координированных сульфат-ионов или молекул воды на электроактивные формиат-ионы; 3) для электролита 3 электронный спектр поглощения практически не изменился.

На основании спектров, полученных методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации сделан вывод о том, что во всех растворах преобладают положительно заряженные ионы. Наибольшее количество отрицательно заряженных ионов обнаружено в электролите 1, в котором, по-видимому, присутствуют высокомолекулярные полимерные формы Cr(III). Проработка электролита катализирует обмен лигандов у каталитически инертных комплексов Cr(III), обуславливая образование формиатных комплексов Cr(III). При этом длительное хранение приводит к накоплению полимерных продуктов гидролиза, не разрушающихся даже при проработке электролита.

Таким образом, различный состав координационных соединений в исследованных электролитах влияет на их способность к электрохимическому восстановлению с образованием металлических покрытий.

### **Литература**

1. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Термостойкость электролитических хромовых покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55).

## **СЕКЦИЯ 2**

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

УДК 544.654.2:616-7

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ В МЕДИЦИНЕ. ОПЫТ ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. СКЛИФОВСКОГО ДЗМ»**

**Евсеев А.К., Горончаровская И.В.**

*ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ»,  
Россия 129090, г. Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3;  
E-mail: [evseevak@sklif.mos.ru](mailto:evseevak@sklif.mos.ru)*

Несмотря на ряд преимуществ электрохирургии, применение данной техники связано с образованием нагара и прилипанием ткани к электроду, что может привести к разрыву и повреждению прилегающей ткани и нарушению гемостаза. Одним из методов повышения эффективности электрохирургических методов является разработка функциональных покрытий на основе металлов и их сплавов. Весьма перспективными в данном случае являются покрытия на основе сплава Ni-P, обладающие высокой коррозионной стойкостью и твердостью.

Целью данной работы была оценка эксплуатационных характеристик электрохирургического инструмента с покрытиями на основе сплавов Ni-P.

В модельных экспериментах в монополярном режиме «CUT» (100 В) были исследованы образцы ножей с покрытиями на основе сплавов Ni-P. Характеристики инструмента оценивали на основании результатов исследования гистологических срезов и массы нагара на поверхности электрода (Табл. 1).

Таблица 1. Характеристики электрохирургического инструмента

Образец	Масса нагара, мг	Глубина термического поражения, мкм
Без покрытия (сталь 316L)	1,77±1,37	329,5±35,9
Ni-P (3,5%)	1,70±0,52	395,3±17,0
Ni-P (18,2%)	0,85±0,65	271,8±28,2
Ni-P-Cu (25,5%/2,6%)	1,05±0,58	332,0±36,6
Ni-P-W (12,6%/1,4%)	1,03±0,80	442,6±58,6
Ni-P-W (12,6%/3,3%)	2,43±1,46	263,8±20,2
Ni-P-Mo (2,9%/5,3%)	1,53±0,57	399,9±59,5
Ni-P-Mo (2,6%/7,4%)	2,03±1,36	337,7±14,0

Несмотря на обнадеживающие результаты, полученные для некоторых образцов (например, Ni-P (18,2%)), в ряде случаев отмечали разнонаправленное изменение характеристик (Ni-P (3,5%), Ni-P-W (12,6%/1,4%), Ni-P-W (12,6%/3,3%), Ni-P-Mo (2,9%/5,3%)), что требует проведения дополнительных исследований по влиянию свойств покрытий на их эксплуатационные характеристики.

УДК 544.6 + 621.357

## **О ПУТЯХ УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>**

**Поляков Н.А., Ботрякова И.Г., Дровосеков А.Б., Глухов В.Г., Малий И.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)*

На сегодняшний день для нанесения хромовых покрытий в литературе описаны электролиты на основе соединений Cr(VI), Cr(III) и даже весьма нестабильных соединений Cr(II). Однако в абсолютном большинстве реализаций в промышленности хром электрохимически наносится из электролитов Cr(VI), которые отличаются исключительной стабильностью и технологичностью, при всей их токсичности и экологической опасности. В особенности это касается процессов твердого хромирования и толстослойного хромирования. В то же время, развитие техники диктует новые требования к защитным, твердым, износостойким покрытиям.

В работе рассматриваются пути улучшения функциональных свойств хромовых покрытий, в том числе, дается обзор накопленного опыта коллектива авторов в этой области.

Одной из серьезных проблем является известная потеря физико-механических свойств твердых хромовых покрытий при повышенных температурах, а также их низкие защитные свойства, в том числе при повышенной температуре в окислительных средах. Одним из путей повышения защитных, коррозионных свойств хромовых покрытий из электролитов Cr(VI) видится их легирование тугоплавкими металлами: молибденом, вольфрамом и др. При этом такое легирование способствует до некоторой степени меньшей потере их твердости и износостойкости при повышенных температурах. Благоприятно на физико-механических свойствах хромовых покрытий из электролитов Cr(VI) также сказывается их осаждение в присутствии субмикро- и нанодисперсных частиц в условиях гидроабразивного воздействия на катодную поверхность и развитого гидродинамического режима. Хотя, заметных включений дисперсных частиц в таких покрытиях не обнаруживается. Но в этих условиях формируются более мелкокристаллические осадки, что, по-видимому, и определяет их улучшенные свойства.

Применение для получения хромовых покрытий электролитов на основе соединений Cr(III) открывает новые возможности для получения композиционных покрытий с высоким содержанием дисперсных включений [1], а также металлополимерных систем [2]. Подобные покрытия могут быть не только более износо- и коррозионностойкими, но могут применяться в качестве механически прочной основы, например, для супергидрофобных покрытий [3].

Для повышения адгезии и коррозионно-защитных свойств хромовых покрытий перспективным видится также формирование многослойных термодиффузионно-связанных покрытий с финишным хромовым или композиционным хромовым слоем.

### **Литература**

1. *Polyakov N. A.* // Russian Journal of Electrochemistry. - 2016. - Vol. 52, no. 9. - P. 858–872.
2. *Vetlugin N. A., Polyakov N. A.* // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2018. - Vol. 7, no. 4. - P. 570-581.
3. Патент РФ на изобретение № 2806197, опубл. 27.10.2023.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

УДК 621.7.047.7

## **ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

**Силкин С.А. , Перков А.С., Ефременко А.А.**

Костромской государственной университет, Россия 156005, г. Кострома,  
ул. Дзержинского 17;  
e-mail: [longamin@mail.ru](mailto:longamin@mail.ru)

Распределение тока по поверхности детали, является важной характеристикой при электрохимической обработке. В гальванике, следствием распределения тока является рассеивающая способность по металлу, а следовательно именно распределение тока отражает равномерность обработки. И если в гальванике, принято использовать параметр рассеивающая способность, и даже есть государственный стандарт (ГОСТ 9.309-86) на ее определение, то по тематике изучения распределения тока при электролитно-плазменной полировке, данных очень мало [1]. Изучение распределения тока при полировке позволит оптимизировать режимы обработки при обработке сложнопрофильных деталей, какие например изготовлены с помощью аддитивных технологий.

Целью настоящей работы было изучить распределения тока при обработке сложнопрофильной детали с отверстиями по оценке величины скругления углов детали.

Для работы была выбрана нержавеющая сталь AISI 316L, как наиболее часто используемая для 3Д печати сталь. В качестве модельного электролита был выбран 3% раствор сульфата аммония, без добавок. Ячейка для проведения обработки, представляла из себя цилиндр из нержавеющей стали. Обработка была проведена при температуре электролита 20-90°C, напряжении 250-350 вольт и глубине погружения 1 и 5 см.

В работе было изучено влияние температуры электролита, концентрации электролита, и глубины погружения образца при обработке.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о достаточно сильном влиянии (более 20%) как глубины погружения, так и концентрации электролита (порядка 10%). Влияние температуры электролита, в диапазоне 70-90°C практически незаметно, в отличие от более холодных растворов 20-40°C, что вероятно связано с толщиной парогазовой оболочки и повышенной плотностью тока при обработке.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-29-00716.

### **Литература**

1. Куликов, И. С. *Электролитно-плазменная обработка материалов* / И. С. Куликов, С. В. Ващенко, А. Я. Каменев. – Минск : Беларус. наука, 2010. – 232 с.

УДК 544.6 + 621.357

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ ХРОМ-МОЛИБДЕН**

**Дровосеков А.Б., Поляков Н.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*Email: [drovosekov\\_andr@mail.ru](mailto:drovosekov_andr@mail.ru)*

Согласно литературным данным микролегирование электрохимических хромовых покрытий молибденом способно заметно улучшать их прочностные характеристики, особенно в условиях повышенных температур. Целью работы было изучение влияния добавки молибдата аммония к стандартному электролиту хромирования на состав и морфологию образованных покрытий Cr-Mo, а также зависимости их микротвердости от температуры отжига.

Установлено, что добавка молибдата аммония в количестве от 20 до 120 г/л к электролиту хромирования приводит к включению молибдена в хром с образованием покрытия Cr-Mo. Содержание молибдена в покрытии очень незначительно и не превышает 0,66 вес.%. Однако даже такое количество включенного молибдена заметно изменяет морфологию осадка, в десятки раз уменьшая размеры глобул на его поверхности.

Проведенные исследования показали большую устойчивость к термообработке покрытий Cr-Mo по сравнению с обычными хромовыми покрытиями, полученными из стандартного сульфатного электролита. При термообработке снижение микротвердости характерно и для хромового покрытия и для покрытия Cr-Mo. Однако при увеличении температуры обработки микротвердость покрытия Cr-Mo снижается в заметно меньшей степени по сравнению с хромовым покрытием. Так, отожженные при температуре 650 °С покрытия Cr-Mo имеют микротвердость 5,6 ГПа, тогда как микротвердость хромового покрытия после термообработки при вышеуказанной температуре снижается до 2,8 ГПа.

Наилучшую устойчивость к высокой температуре продемонстрировали покрытия Cr-Mo, полученные из электролита с концентрацией молибдата аммония 80-120 г/л. Микротвердость таких покрытий после термообработки снижается в меньшей степени, чем у покрытий Cr-Mo, осажденных из электролита с меньшей концентрацией молибдата аммония (20 - 60 г/л).

УДК 544.654.076.324.4

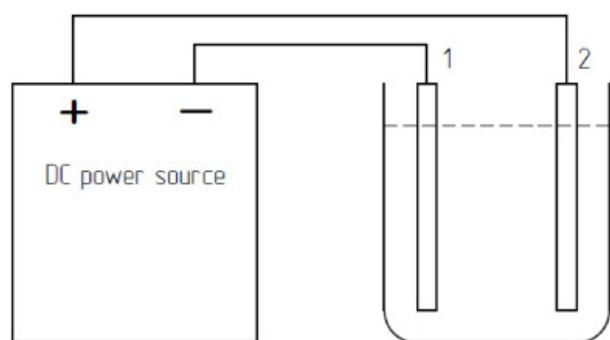
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ОКСИД АЛЮМИНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО<sup>1</sup>

Атанов Б.И., Аверичев О.А., Галышев С.Н.

ИФТТ РАН, Россия 142432, г. Черноголовка, Московская обл.,  
ул. Академика Осипьяна д.2;  
e-mail: [but305@mail.ru](mailto:but305@mail.ru)

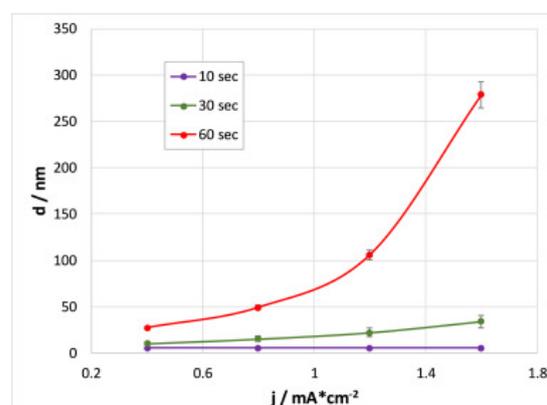
Оксидные покрытия, полученные электрохимическим путем, имеют широкий спектр потенциальных применений. Например, покрытие, полученное таким способом, было использовано для создания каталитического слоя на электроде для реакции выделения кислорода. Другим примером потенциального применения этого типа покрытия являются тонкие пленки, которые могут быть использованы в качестве фотоанодов для солнечных элементов, чувствительных к красителю. Несмотря на это, работы по электрохимическому нанесению оксида алюминия можно пересчитать по пальцам одной руки, а углеродное волокно ранее не использовалось в качестве подложки. Целью данной работы было протестировать и изучить указанный способ нанесения покрытий из оксида алюминия, изучить структуру полученных покрытий и изучить возможность использования углеродного волокна в качестве подложки. В данной работе мы предложили новый метод электрохимического осаждения покрытий из оксида алюминия из водного электролита.

Электрохимические реакции окисления водорода и восстановления кислорода на катоде и аноде, соответственно, сопровождаются локальным изменением pH в приповерхностном объеме электродов. В этом случае pH на катоде смещается в щелочную область, а на аноде - в кислую. Состав электролита подобран таким образом, чтобы при изменении pH твердая фаза отделялась от жидкой. Данный метод позволил получить однородные и непрерывные покрытия толщиной около 300 нм на плоских стеклоуглеродных подложках. Было изучено влияние плотности тока, времени нанесения и состава электролита на толщину и однородность покрытия. Предложенный способ был успешно применен для нанесения покрытия на углеродное волокно. Кроме того, покрытия обладали достаточной сплошностью, а их толщина достигала 100 нм



(а)

Рис. 1. Схема установки.



(б)

Рис. 2. Зависимость толщины покрытия от плотности тока

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 22-79-10064

УДК 621.793.3

## **ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ W-B-C МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

**Осипов К.М., Душик В.В., Шапоренков А.А., Рубан Е.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*e-mail: [kirillos382000@mail.ru](mailto:kirillos382000@mail.ru)*

Покрyтия на основе вольфрама, легированные бором, углеродом и азотом, обладают уникальными характеристиками, которые делают их особенно перспективными для применения в таких отраслях, как аэрокосмическая, металлургическая и машиностроение [1 – 3].

Целью данной работы была анализ структуры покрyтий системы W-B-C, синтезируемых CVD методом, а также изучение их механических свойств для применения в высокотехнологичных отраслях.

Для синтеза использовались  $WF_6$ ,  $(CH_3)_3N:BN_3$  (триметиламин-боран – ТМАБ),  $H_2$  и Ar как транспортный газ. Осаждение покрyтий проводилось в нескольких режимах с изменяющимся расходом ТМАБ.

В работе были получены покрyтия с фазами W-B и W-C, при этом содержание углерода возрастало с увеличением концентрации ТМАБ. Фазовый состав покрyтий варьировался в зависимости от расхода прекурсоров, от фаз W-WB при низких расходах  $WF_6$  и ТМАБ (рис. 1.) до структур  $W_2C$ -WC-WB-W при повышенных концентрациях прекурсоров.

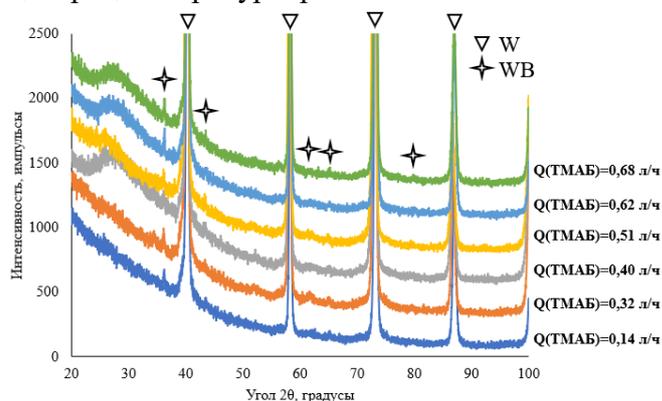


Рис. 1. Дифрактограммы слоев системы W-B-C-N, полученные с использованием малых расходов ТМАБ.

исследованиями [4]. Этот механизм учитывает термический распад ТМАБ при попадании в реакционную зону и возможные химические реакции, приводящие к синтезу фаз систем W-C и W-B.

Полученные слои имеют неравновесный фазовый состав, в частности повышенную концентрацию углерода, которая превышает содержание карбидных фаз. Таким образом, полученные слои представляют собой метастабильные твердые растворы неметаллических элементов в многофазной структуре покрyтия.

В работе был предложен химический механизм синтеза слоев системы W-B-C-N, согласующийся с предыдущими

### **Литература**

1. *Culka M.* Current Trends in Boriding. Millersville: Engineering Materials, 2019.
2. *Pierson H.O.* Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2<sup>nd</sup> Edition: Principles, Technology and Applications. New Mexico: National Laboratories Albuquerque, 1999.
3. *Oganov A.R., Kvashnin A.G., Rybkovskiy D.V., et al.* // *Advanced Science News*. 2020. V. 10. P. 731-766.
4. *Голубенко А.Н., Косинова М.Л., Суляева В.С. и др.* // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 548-554.

УДК 621.359.3

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА<sup>1</sup>**

**Аверичев О.А., Постнова Е.Ю., Галышев С.Н.**

*ИФТТ РАН, Россия 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2;*

*e-mail: [chegoleg@mail.ru](mailto:chegoleg@mail.ru)*

Углеродное волокно широко используется в качестве армирующего средства при создании самых различных композитов, от аэрокосмической отрасли и создания аккумуляторов хранения энергии до конструкционного бетона. Композиты, содержащие углеродное волокно, обладают более высокой прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью и более низким коэффициентом трения, чем исходная матрица [1]. При создании композитов из углеродного волокна на основе металлической матрицы существует проблема смачиваемости углеродной нити металлическим расплавом. Эффективным способом решения этой проблемы является нанесение металлических покрытий на углеродное волокно методом электролиза, среди которых медное покрытие представляет собой один из наиболее доступных способов.

Особенностью углеродной нити является сильно развитая поверхность со сложной геометрией, по этой причине ключевым параметром при выборе электролита является его рассеивающая способность. Среди множества электролитов меднения рассеивающая способность пирофосфатного электролита одна из наиболее высоких. Тем временем, в литературе не найдено работ по нанесению медных покрытий из пирофосфатного электролита на углеродное волокно.

Целью представленной работы является определение оптимального состава электролита на основе пирофосфата калия, а также поиск режимов нанесения медного покрытия на углеродное волокно. В результате установлены оптимальные концентрации пирофосфата калия и сульфата меди, которые позволяют наносить медные покрытия со сплошностью близкой к 100%, определена зависимость сплошности медного покрытия от катодной плотности тока и времени процесса электролиза. Показано, что рассмотренный метод позволяет стабильно наносить однородные медные покрытия на углеродное волокно со скоростью нанесения 0,5 мкм/мин, при этом толщина полученных в работе покрытий составила 1,8 мкм.

### **Литература**

1. *Eid M. et al. Microstructure and mechanical properties of CF/Al composites fabricated by hot coining technique //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 15. – С. 21890-21904.*

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 22-79-10064

УДК 621.793

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

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

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)*

В литературе можно найти много способов получения микроструктур с требуемым для достижения супергидрофобности уровнем шероховатости. Минусом большинства из них можно считать низкую механическую прочность.

В данной работе требуемую морфологию поверхности получали путём электроосаждения композитов. Шероховатость при этом достигалась за счёт соосаждения с металлом агломератов нанодисперсных частиц, что приводило к образованию механически стойких микроструктур.

Испытанию струёй воды подвергались покрытия  $\text{Cu-MoS}_2$ , гидрофобизированные стеариновой кислотой и карнаубским воском. Для испытания механической прочности в центр образца направлялся поток воды со скоростью 1 м/с (рис. 1). Диаметр струи составлял 5 мм. Образец изымался из-под потока раз в 5 либо 60 мин, при необходимости высушивался в потоке холодного воздуха и испытывался на предмет сохранения эффекта зеркала в дистиллированной воде в течение 2-3 минут.

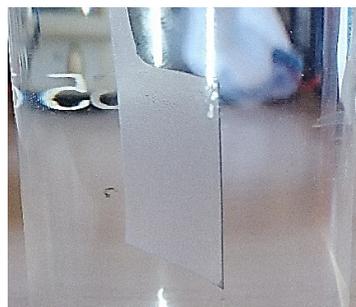


Рис. 1. Испытания супергидрофобных покрытий струёй воды

В таблице приведены данные о времени появления первых дефектов на супергидрофобных покрытиях в ходе испытаний и потери супергидрофобности.

Табл. 1. Результаты испытаний струёй воды

Гидрофобизатор	Время до появления первого дефекта	Время до потери супергидрофобности
Карнаубский воск	-	20 мин
Стеариновая кислота	10 часов	12 часов

Исходя из результатов испытаний наилучшую стойкость к воздействию струёй воды показало покрытие  $\text{Cu-MoS}_2$ /стеариновая кислота. Однако следует отметить, что сушка в потоке горячего воздуха ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) восстанавливала супергидрофобные свойства повреждённого покрытия со стеариновой кислотой. При этом восстановленное покрытие приобретало первые дефекты после 10 минут испытаний. Восстановление покрытия можно было проводить не менее 8 раз.

Подобные композиты на основе Cu и Cг возможно применять для защиты от коррозии и в качестве покрытий сепарирующих сеток для разделения полярных и неполярных жидкостей.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

УДК 544.654.2

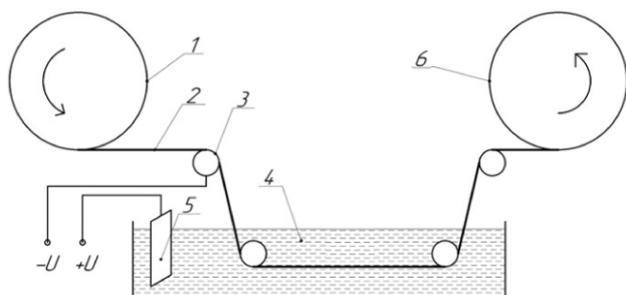
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО<sup>1</sup>

**Атанов Б.И., Постнова Е.Ю., Галышев С.Н.**

ИФТТ РАН, Россия 142432, г. Черноголовка, Московская обл.,  
ул. Академика Осипьяна д.2;  
e-mail: [but305@mail.ru](mailto:but305@mail.ru)

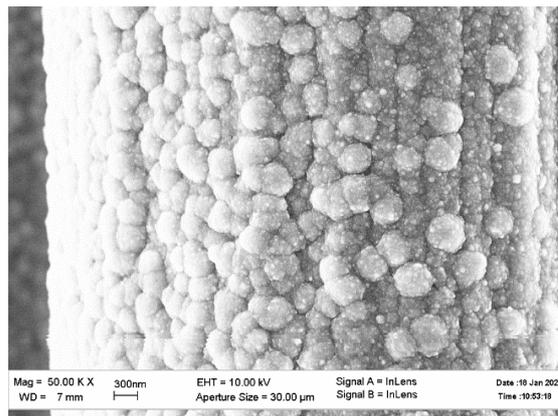
Армирование алюминия углеродными волокнами обладает высоким потенциалом для увеличения удельной прочности и удельного модуля Юнга этих типов композитов. Поэтому углеродное волокно армированные алюминиевые компоненты представляют большой интерес для потенциального применения в аэрокосмической промышленности и автомобилестроении. Однако плохая смачиваемость и химическая реакция между волокнами и расплавленным алюминием являются основными препятствиями для синтеза этих высокоэффективных материалов с полным использованием их потенциала. Одним из решений этих проблем является покрытие углеродных волокон металлическими или керамическими материалами, которые могут не только улучшить смачиваемость, но и препятствовать межфазной реакции между углеродными волокнами и расплавленным алюминием.

В качестве покрытия перспективным является применение никеля, т.к. он коррозионностоек, а также улучшает смачиваемость углеродного волокна расплавом алюминия. В данной работе был использован стандартный электролит Уоттса с блескообразующими добавками. В качестве подложки использовалось непрерывное углеродное волокно с 1000 филаментами в жгуте. Для обеспечения равномерности покрытия на каждом отдельном филаменте процесс нанесения проводился в ультразвуковой ванне. Были изучены влияния времени нахождения волокна в электролите, силы тока, а также концентрации хлористого аммония, сахара и 1,4-бутиндиола 50% на толщину и сплошность получаемого никелевого покрытия.



(а)

Рис. 1. Схема установки.



(б)

Рис. 2. Покрытие на углеродном волокне

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 22-79-10064

УДК 544.654.2

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

**Адилова С.С.<sup>1,2</sup>, Дровосеков А.Б.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>, Малкин А.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

<sup>2</sup> *РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

*e-mail: [sabina.adilova3@yandex.ru](mailto:sabina.adilova3@yandex.ru)*

Высокоэнергетические композиты – композиты, имеющие высокую теплотворную способность. Наиболее простым и технологичным методом их получения является их формирование в виде композиционных электрохимических покрытий (КЭП) из электролитов никелирования. Метод позволяет получать легко регулируемые по толщине композиционные покрытия с высокой адгезией к основе. В ходе данного исследования разработаны составы электролитов для осаждения таких композитов, как Ni-Al, Ni-B, Ni-B<sub>4</sub>C, Ni-Ti-2B, Ni-Mg. Максимальная энергия теплообразования в композитах достигается при определенном соотношении компонентов в покрытии. В случае композитов Ni-B и Ni-B<sub>4</sub>C тепловая энергия образуется в результате взаимодействия Ni и B с образованием Ni<sub>3</sub>B при соотношении компонентов 75 ат.% Ni и 25 ат.% B (идеальная стехиометрия), в случае КЭП Ni-Ti-2B необходимо получить 20 ат.% бора в покрытии, а КЭП Ni-Al – 50 ат.% Ni и 50 ат.% Al. Для осаждения композитов Ni-B, Ni-B<sub>4</sub>C возможно использовать широко известные водные электролиты никелирования (сульфатный, сульфаматный и т.д.). Однако электроосаждение композитов Ni-Al из электролитов на водной основе затруднено из-за высокой скорости окисления добавки порошка алюминия, в этой связи нами было предложено использовать электролиты никелирования на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). В данном случае преимуществом этих электролитов является невысокая концентрация воды, в состав ГЭР-электролитов входит фактически только кристаллизационная вода, содержащаяся в гидратах солей никеля. Перспективы применения электролитов на основе ГЭР для формирования КЭП очевидны и обусловлены радикальным снижением скорости окисления алюминиевой компоненты. По той же причине данные электролиты позволяют получать качественные композиты Ni-Ti-2B и Ni-Mg, при введении соответствующих порошков дисперсной фазы.

УДК 544.653

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ И ВЫРАВНИВАЮЩЕЙ ДОБАВОК НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДНЫХ ОСАДКОВ В ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ДИАМЕТРОМ 1,0 ММ**

**Мельзитдинов Р.Р.<sup>1</sup>, Киреев С.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ПГУ, Россия 440026, г. Пенза, Красная, д.40;  
e-mail: [sergey58\\_79@mail.ru](mailto:sergey58_79@mail.ru)

Гальваническое меднение проводящего рисунка и отверстий печатных плат на протяжении длительного времени применяется при изготовлении СВЧ изделий в области приборостроения во многом благодаря высокой удельной электропроводности меди (при 20°C: 55,5-58 МСм/м) [1, 2].

В данном исследовании рассматривался стандартный электролит сернокислого меднения с блескообразующей добавкой (далее Б) – 0,8 г/л и выравнивающей добавкой (далее В) – 50 г/л. Диапазон силы тока, подаваемой на ячейку, был принят 1–2 А с шагом 0,25 А. Измерения проводились при помощи угловой ячейки Хулла объемом 250 мл. Время эксперимента было выбрано 10 минут, что позволило в короткий срок определить влияние сразу нескольких параметров. Для полного соответствия технологическому процессу заготовки прошли аналогичный цикл (операции многократных промывок, травления, нейтрализации, активации и химического меднения) в химико-гальванической линии. Концентрации компонентов Б и В изменялись в соотношении 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 относительно исходных значений при их совместном нахождении в растворе электролита. Исследуемыми характеристиками были выбраны качество полученных покрытий, толщина металлизации отверстий и распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат.

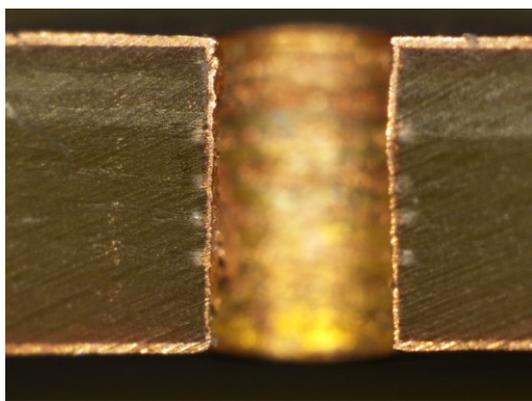


Рис. 1. Изображение поперечного шлифа сквозного отверстия печатной платы

В результате эксперимента следует отметить, что наилучшее распределение и качество покрытия было достигнуто при соотношении добавок Б и В 0,75:1,0 и 1,0:1,0 (относительно исходной концентрации). При иных концентрациях и соотношениях добавок Б и В распределение и качество были не оптимальными. При помощи толщиномера ИНТРОМЕТ определяли толщину металлизации в отверстиях, которая также была оптимальной при соотношениях Б и В 0,75:1,0 и 1,0:1,0.

### **Литература**

1. Киреев С. Ю., Анопин К. Д. Меднение из лактатного электролита // *Коррозия: материалы, защита.* – 2021. – №. 7. – С. 42-48.
2. Кюне В., Ленбергер К., Новиков А. Финишные покрытия печатных плат // *Технологии в электронной промышленности.* – 2007. – №. 7. – С. 28-30.

УДК 621.357.7

## **ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ НА СТАЛИ**

**Шелухин М.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [shelukhin.m.a@muctr.ru](mailto:shelukhin.m.a@muctr.ru)*

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций в различных отраслях промышленности. Известно, что легирование цинка металлами подгруппы железа (никель, кобальт и др.) значительно повышает его коррозионную стойкость посредством смещения потенциала в более положительную область [1]. Так, например, покрытия сплавом цинк-никель существенно превосходят по защитным свойствам покрытия из чистого цинка, а также обладают отличными физико-механическими характеристиками, что обуславливает их применение в авиационной, авиакосмической и автомобильной отраслях [2].

Оптимальным является содержание никеля от 12 до 14 масс. %. При содержании в сплаве менее 12 масс. % покрытие малоустойчиво в солевых средах, а при содержании никеля более 14 масс. % покрытие утрачивает электрохимический характер защиты по отношению к стальной основе, защищая её лишь механически [3].

Исследования проведены в рамках НИР по импортозамещению, выполняемой на кафедре Инновационных материалов и защиты от коррозии (РХТУ им. Д.И. Менделеева) - «Разработка технологии электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита». Работа посвящена исследованию возможности использования индивидуальных соединений в качестве лигандов в щелочном электролите, а также улучшению технологических параметров процесса.

Состав исследуемых растворов, моль/л:  $Zn^{2+}$  (в виде ZnO) 0,16; NaOH 3,13;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,013-0,026; ПА-10 (органический полиамин с  $M \leq 1000$ ) 0,16-0,30; ПА-10К (аминоспирт разветвлённого строения) 0,08-0,24; УМ-ЦН-Б (предположительно представляет собой разветвлённое карбоксилсодержащее гетероциклическое соединение) 0-1 мл/л;  $Na_2SeO_3$  0-75 мг/л. В рамках исследования разработан щелочной электролит, содержащий моль/л:  $Zn^{2+}$  0,16;  $Ni^{2+}$  0,018; NaOH 3,13; ПА-10 0,234; ПА-10К 40, УМ-ЦН-Б 0,5 мл/л,  $Na_2SeO_3$  45 мг/л, в котором формируются защитно-декоративные покрытия сплавом цинк-никель, содержащие 12-14 масс. % никеля, в широком диапазоне катодных плотностей тока (0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>).

Установлено, что введение в раствор аминспирта разветвлённого строения ПА-10К приводит к формированию сплава с равномерным распределением никеля в широком диапазоне плотностей тока.

Показано, что защитная способность хроматированных цинк-никелевых покрытий и цинк-никелевых покрытий с Се,La-содержащими пассивирующими слоями существенно превосходит защитную способность пассивированных цинковых покрытий и сопоставима с защитной способностью пассивированных кадмиевых покрытий.

### **Литература**

1. *A. Brenner*. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice // New York and London: Academic Press inc. 1963. Vol. I & II.
2. *S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, S. Caines*. Optimization of zinc–nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 97. no. 9. P. 2426-2439. DOI: 10.1002/cjce.23521.
3. *Adudin I.A., Grigoryan N.S., Serov A.N., Vagramyan T.A, Orlova K.A., Shelukhin M.A., Aleshina V.KH*. A study of zinc–nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2021, 10, no. 2, P. 580–591. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-2-6

УДК 621.793.02

## **ФОРМИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО СЛОЯ НА МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВНУТРЕННИХ СЛОЕВ СВЧ ПЛАТ**

**Бардина О.И., Пруссакова М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Балакирев А.В.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

*e-mail: [Bardinaoi@yandex.ru](mailto:Bardinaoi@yandex.ru)*

Прочность сцепления внутренних слоёв многослойных печатных плат (ПП) в современных технологиях их производства обеспечивается за счет формирования адгезионного шероховатого металлоорганического слоя на поверхности токопроводящего медного рисунка (ТПР) внутренних слоев. Требуемая прочность сцепления достигается как за счёт механических «замковых» соединений меди с поверхностью препрега (промежуточный слой недополимеризованной эпоксидной смолы, армированной стекловолокном), так и за счет химических связей металлоорганического слоя с эпоксигруппой эпоксидного слоя [1].

Обеспечение адгезии внутренних слоев за счет шероховатости поверхности ТПР неприемлемо для сверхвысокочастотных печатных плат (СВЧ ПП), так как при переходе к высоким частотам возникает т. н. «скин-эффект» – электрический сигнал распространяется только в поверхностном слое проводника (скин-слое), толщина которого с увеличением частоты переменного тока уменьшается. Негативное проявление «скин-эффекта» заключается в том, что шероховатость поверхности ТПР увеличивает эффективный путь прохождения высокочастотного сигнала, что приводит к потере его мощности.

В связи с возрастанием доли СВЧ плат актуализировалась задача обеспечения адгезии внутренних слоев без увеличения шероховатости поверхности ТПР. Согласно немногочисленным литературным сведениям одним из перспективных способов решения этой задачи является формирование на поверхности ТПР слоя оксидов и/или гидроксидов некоторых металлов с последующим нанесением органосиланов с целью формирования металлоорганического слоя с высокими адгезионными характеристиками [2].

Исследована возможность формирования металлоорганического адгезионного слоя после иммерсионного оловянирования медной поверхности ТПР. В качестве органосиланов были выбраны соединения, обозначенные как «R<sub>s1</sub>» и «R<sub>s2</sub>», содержащие винильную и аминогруппу соответственно [3].

Исследования выявили необходимость разработки специальных растворов активации иммерсионного олова или меди перед формированием металлоорганического слоя. Установлено, что обработка активированной поверхности олова в растворе органосилана R<sub>s1</sub> способствует увеличению прочности сцепления препрега с поверхностью ТПР на 58% (1,50 МПа), что сопоставимо с аналогичным параметром, полученным при обработке медной поверхности (без подслоя олова и предварительной активации) в водном растворе органосилана R<sub>s2</sub> (1,42 МПа).

Разработан технологический процесс подготовки медной поверхности внутренних слоев СВЧ печатных плат к прессованию, включающий стадии активации в щелочном растворе хлорида олова (II) и формирования слоя органосилана. Раствор для формирования слоя органосилана содержит 10 г/л R<sub>s2</sub> (параметры процесса: t 22-25 °С; τ 180 с). Прочность сцепления эпоксидного слоя к обработанной поверхности 2,19 МПа, что в 2,3 раза больше прочности сцепления к исходной медной поверхности.

### **Литература**

1. *Bardina O.I., Grigoryan N.S., Savitskaya S.A., Asnis N.A. et al. Solution for pre-pressing surface treatment of the conductive pattern of the inner layers of multilayer printed circuit boards // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2024. V. 24. No. 1. P. 460-474.*
2. *Nothdurft P., Riess G., Kern W. Copper/epoxy joints in printed circuit boards: Manufacturing and interfacial failure mechanisms // Materials. 2019. Vol. 12. No. 3. 550 p.*
3. *Kutz M. Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials. Elsevier Inc. 2011.*

УДК 621.357.53

## **ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ПЕРЕД ХИМИЧЕСКИМ МЕДНЕНИЕМ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ**

**Коротких И.С., Савицкая С.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [igor-korotkix@mail.ru](mailto:igor-korotkix@mail.ru)*

Электрическая связь токопроводящего рисунка (ТПР) различных слоев многослойной печатной платы (МПП) осуществляется через металлизированные отверстия [1].

На практике наиболее часто применяется технология непрямой металлизации отверстий ПП, важнейшим этапом которой является процесс химического меднения – автокаталитический процесс, катализатором которого на начальном этапе является слой металлического палладия, формирующийся на поверхности диэлектрика на предварительной стадии активации. В большинстве случаев производители МПП используют для активации поверхности диэлектрика коллоидные палладиевые активаторы, представляющие собой суспензию наноразмерных мицелл, ядром которых является одна или несколько частиц металлического палладия, окруженных слоем ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  [2,3].

Установлено, что функциональные характеристики коллоидного палладиевого активатора (скорость зарощивания диэлектрика, сплошность медного слоя, стабильность активирующего раствора в ходе эксплуатации и при старении) зависят от размеров мицелл коллоидного активатора, которые, в свою очередь, зависят от порядка и скорости смешивания компонентов концентрата, а также их температуры. Ультразвуковая обработка раствора коллоидного палладиевого активатора на стадии выдержки приводит к значительному уменьшению размеров мицелл.

Подобран антикоагулянт из класса органических монотерпеновых альдегидов (далее Д1), позволивший повысить стабильность активатора в 2,5 раза по сравнению с применяющимся в настоящее время на практике 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом.

Полученные закономерности позволили разработать наиболее оптимальную технологию приготовления коллоидного активатора, содержащего, г/л:  $\text{PdCl}_2$  10,  $\text{SnCl}_2$  575,  $\text{HCl}$  800, Д1 1. Полученный активатор отличается малыми размерами мицелл (107 нм) и их монодисперсностью, а также высокой стабильностью, активирующей способностью.

### **Литература**

1. *L. A. Brusnicyna and E. I. Stepanovskih*, Technology of production of printed boards Tekhnologiya izgotovleniya pechatnyh plat: Tutorial, Ekaterinburg, Izd-vo Ural. Univ., 2015, 200 pp. (in Russian).
2. GOST 23770-79, Printed circuit boards. Standard processes of chemical and galvanic metallization, 1995, 35 pp. (in Russian).
3. *G. A. Krulik*, Tin-Palladium Catalysts for Electroless Plating, Platinum Metals Review, 1982, 2(26), 58–64.

УДК 621.793.3

## **ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОДСЛОИ НА СТАЛИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ W-C<sup>1</sup>**

**Рубан Е.А., Дровосеков А.Б., Крутских В.М.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.;*

*e-mail: [evgeny.ruban991@gmail.com](mailto:evgeny.ruban991@gmail.com)*

Повысить надёжность, отказоустойчивость и ресурс высоконагруженных узлов машин и аппаратов, испытывающих трение, абразивных износ, контакт с коррозионноактивными средами возможно при использовании в них износостойких покрытий из тугоплавких соединений, например карбиды вольфрама. Карбидовольфрамовые покрытия возможно получить методом химического осаждения из газовой фазы (ХГО) [1]. Их отличительной особенностью является возможность получения малопористых, гомогенных по составу осадков, в том числе метастабильных соединений, обладающих высокой твёрдостью, износо- и задиростойкостью, а также высокой коррозионной стойкостью в широком диапазоне сред.

Существует проблема обеспечения удовлетворительной адгезии карбидовольфрамовых ХГО-покрытий к самому распространённому конструкционному материалу – стали. По-видимому, из-за применения фторсодержащего прекурсора  $WF_6$  как источника вольфрама в ХГО-процессе на покрываемой поверхности образуется пассивирующая «плёнка» из фтористых соединений, ингибирующая рост покрытий на данной поверхности. Одним из эффективных вариантов решения технологического ограничения является применения промежуточных адгезионных подслоев, имеющих одновременно адгезию к поверхности стали и осаждаемому из газовой фазы карбиду вольфрама, тем самым являясь промежуточным по физико-механическим свойствам слоем для обеспечения удовлетворительных эксплуатационных характеристик в последствии.

В работе получены на образцах Ст20 слои гальванических Ni и Co и слои химико-каталитических покрытий составов Ni-Co/P/W. Был произведён вакуумный отжиг в среде  $H_2$  части образцов при температурах 500, 550 и 600 °С, характерных для ХГО-процесса. После на части образцов были получены покрытия системы W-C химическим осаждением из газовой смеси  $WF_6$ ,  $H_2$  и  $C_3H_8$  в вакуумной камере при температурах 500, 550 и 600 °С.

Был проведён рентгеноструктурный фазовый анализ и измерена микротвёрдость полученных поверхностных слоев до термообработки, после вакуумного отжига в  $H_2$  и после осаждения покрытий W-C с целью выявления изменения фазового состава слоёв и их физико-механических свойств.

### **Литература**

*I. Dushik V.V. et al. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes // Materials Letters. 2018. V.228. N.10. p.164-167.*

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 122011300078-1).

УДК 621.7.029:621.794.62

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ МАРГАНЕЦФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Козлов Ф.С., Прудник Е.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [Fskozlov@yandex.ru](mailto:Fskozlov@yandex.ru)*

Фосфатные покрытия широко применяются в современной промышленности. Помимо тонких цинк-фосфатных покрытий под последующее окрашивание применяются и износостойкие фосфатные покрытия на основе фосфатов марганца и железа [1]. Такие покрытия могут применяться для резьбовых соединений муфт трубопроводов, а также в трущихся деталях, например, поршнях в двигателях внутреннего сгорания [2].

Объектом исследования стали растворы для осаждения износостойких фосфатных слоев, позволяющих формировать качественное покрытие на стали. Как известно, существенным недостатком растворов для нанесения марганецфосфатных покрытий является их высокая температура (от 98 °С и выше), что приводит к излишним энергозатратам и парообразованию. Разработаны два раствора: для осаждения покрытия с высокой удельной массой фосфатного слоя за 5 минут при температуре 95 °С, для осаждения мелкокристаллических покрытий с меньшей удельной массой за то же время при температуре 75 °С. Выявлено, что размеры кристаллов марганецфосфатного покрытия, осаждаемого из первого раствора, составляют порядка 25-50 мкм. Установлено, что при фосфатировании в том же растворе, но при температуре 85 °С за 15 минут осаждаются покрытия с большой удельной массой фосфатного слоя 15 г/м<sup>2</sup>, толщина фосфатного покрытия при этом составляет порядка 23 мкм. Толщина покрытия, осаждаемого из второго раствора составляет около 5 мкм, а размер кристаллов хуреалита составляет 3-5 мкм.

Показано, что мелкокристаллическое покрытие, осаждаемое из раствора при 75°С, обладает большей износостойкостью по сравнению с покрытием, осаждаемым из высокотемпературного (в 1,5 раза при истирании с помощью абразиметра Табера за 500 циклов испытаний). Была предпринята попытка увеличения износостойкости данных мелкокристаллических фосфатных слоев за счет введения в их состав дополнительных компонентов. При добавлении в раствор 0,5 г/л РТФЕ марки пн-20, износостойкость увеличилась в 2,5 раза. Также были исследованы добавки в виде графитовой эмульсии и ультрадисперсной алмазной суспензии, но они не способствовали значительному увеличению износостойкости. Полученные данные показывают, что меньший размер кристаллов способствует увеличению износостойкости.

Испытания на коррозионную стойкость, проводимые в камере соляного тумана, показали, что небольшая толщина покрытий (5 мкм), осаждаемых из низкотемпературного раствора, недостаточна для использования таких покрытий в качестве самостоятельных противокоррозионных слоев. Образцы, на которых было нанесено покрытие из первого раствора, выдержали 2 часа испытаний до появления первых очагов коррозии.

### **Литература**

1. *Fouladi M., Amadeh A.* Comparative study between novel magnesium phosphate and traditional zinc phosphate coatings // *Materials Letters*, 2013 – V. 98 – P. 1-4.
2. *Jiang Zhang, Hongwei Li.* Influence of manganese phosphating on wear resistance of steel piston material under boundary lubrication condition. // *Surface and Coatings Technology*. V. 41(2). 2008. pp. 72-74.

УДК 620.193:621.892

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

**Родионова Л.Д., Горлов Д.А., Ломакина И.А.**

*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина  
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33;  
e-mail: [lrodionova@tsutmb.ru](mailto:lrodionova@tsutmb.ru)*

В научной литературе предлагаются различные способы получения супергидрофобных покрытий методом электроосаждения никеля, цинка, меди, кобальта, а также совместно осаждаемые никель и кобальт, медь и цинк. Для супергидрофобизации покрытия используются вещества с низкой поверхностной энергией, например, высшие карбоновые кислоты.

Целью данной работы является получение и исследование антикоррозионных свойств супергидрофобного покрытия на стали Ст3, полученного катодным выделением меди и цинка

Перед электроосаждением образцы шлифовали и обезжировали. Затем для удаления оксидного слоя выдерживали 2 мин в 10% растворе  $H_2SO_4$ . Покрытие получали электроосаждением из раствора состава:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (29 г/л) +  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (25 г/л) +  $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$  (100 г/л) +  $NaOH$  (50 г/л) при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup> в течение 7 мин, после чего обрабатывали 0,1М этанольным раствором миристиновой кислоты в течение 1 часа. Краевой угол ( $\theta$ ) покрытия составил  $157 \pm 2^\circ$ .

По результатам гравиметрических исследований в течение 10 суток при комнатной температуре в жидкой и газовой фазах 50 г/л  $NaCl$  и  $NACE$ , насыщенных  $CO_2$  до 1 избыточной атмосферы, покрытие более устойчиво в газовой фазе, по сравнению с жидкой фазой раствора. Защитный эффект в газовой фазе  $NaCl$  и  $NACE$  составляет соответственно 78 и 71%. Выдержка в газовой фазе 50 г/л  $NaCl + CO_2$  приводит к незначительному снижению  $\theta$  с сохранением супергидрофобности поверхности, в остальных случаях – гидрофобности. Выдержка образцов на воздухе приводит к увеличению значений  $\theta$  и восстановлению супергидрофобного состояния в случае газовой фазы  $NACE + CO_2$  с  $\theta = 155,6^\circ$ .

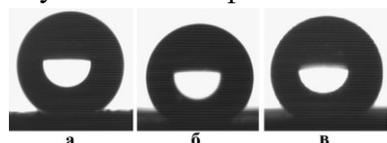


Рис.1. Изображение капель воды на СГФ покрытии: (а) - исходное  $\theta = 157^\circ$ , (б) – через 10 суток экспозиции в газовой фазе раствора  $NaCl + CO_2$   $\theta = 154^\circ$  и (с) – после 35 дней выдержки на воздухе  $\theta = 156^\circ$ .

Поляризационные кривые были измерены на электроде без покрытия и с покрытием через 15 мин и далее через каждые сутки выдержки в среде  $NaCl$  (50 г/л) без извлечения образца из раствора. Исходя из потенциодинамической поляризации следует что супергидрофобное покрытие сильно замедляет анодную реакцию по сравнению с незащищенной сталью.  $Z$  через 15 минут выдержки составляет 86%, далее происходит снижение значений  $Z$  во времени. На седьмые сутки  $Z = 67\%$ . По данным импедансных измерений диаметр годографов уменьшается с увеличением времени выдержки в растворе, что говорит об увеличении скорости коррозии. Спротивление переноса заряда в анодной реакции значительно выше, чем в катодной, что согласуется с данными ПК.

Таким образом, покрытие оказалось наиболее устойчивым в газовых фазах представленных сред, что предположительно связано с затруднённым отводом продуктов коррозии. Супергидрофобное состояние образец способен сохранять лишь в определенных агрессивных средах, в остальных же коррозия приводит к не всегда обратимой потере супергидрофобности.

УДК 621.357.7

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО ПОКРЫТИЯ ХРОМОМ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА, СОДЕРЖАЩЕГО Cr(III)**

**Лазарев Л.А., Дегтярь Л.А., Скуратова Д.Р.**

<sup>1</sup> *ФГБОУ ВО ДГТУ, Россия 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д.1;  
e-mail: [degtiar@yandex.ru](mailto:degtiar@yandex.ru)*

Хромовые покрытия широко применяются в качестве защитно-декоративных, при этом электроосаждение производят из стандартных электролитов хромирования на основе хромового ангидрида. Однако, электролиты на основе шестивалентного хрома, являющегося экотоксикантом первой группы опасности, являются экологически неприемлимыми. Один из возможных путей повышения эффективности хромирования, снижение токсичности процесса является создание электролитов на основе солей хрома более низкой валентности. Создание новых электролитов на основе трехвалентных соединений считается наиболее перспективным направлением при разработке электролитов хромирования [1]. При этом учитывали все преимущества процессов электроосаждения из электролитов-коллоидов и недостатки электролиза из растворов, содержащих Cr(III) [2].

Целью настоящей работы была разработка состава электролита на основе трехвалентного соединения хромом и режимов осаждения для получения защитно-декоративных покрытий.

Методом математического планирования экстремальных экспериментов Бокса-Уилсона был получен электролит оптимального состава для получения блестящего покрытия хромом, а также режимы его эксплуатации: катодная плотность тока 36 А/дм<sup>2</sup>, температура 20°C, pH 2,1. В качестве анодов использовали стеклоуглерод. Блескообразующей добавкой в электролит являлось недорогое общедоступное соединение. В результате получили блестящие гальванические осадки хромом толщиной 20 мкм. Микротвердость, определенная по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г, составляла 600 МПа. Коррозионные исследования (Короткот-испытания) показали лучшую коррозионную устойчивость полученного покрытия в сравнении с покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования. Морфологию покрытий изучали с помощью туннельного атомно-силового микроскопа РНУВЕ. С помощью программы Gwyddion были проанализированы данные морфологических исследований полученных покрытий. Параметры шероховатости полученных покрытий хромом, фрактальная размерность поверхности покрытий, тип решетки позволили оценить влияние коллоидной фазы, образующейся в процессе электролиза на процесс формирования осадка.

### **Литература**

1. *Bertero E., Manzano C.V., Pellicer E., Sort J., Ulfig R.M., Mischler S., Michler J. and Philippe L. Green' Cr(III)-glycine electrolyte for the production of FeCrNi coatings: electrodeposition mechanisms and role of by-products in terms of coating composition and microstructure// RSC Advances. 2019. Vol.9. P.25762-25775.*
2. *Degtyar L.A., Zhukova I.Y., Mishurov V.I., Experience and Perspectives of Electrodeposition from Electrolytes-Colloids of Nickel Plating//Materials Science Forum. 2019. vol. 945. p. 682.*

УДК 621.793.3

## **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ CVD ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ W-C<sup>1</sup>**

**Душик В.В., Шапоренков А.А., Рубан Е.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [v.dushik@gmail.com](mailto:v.dushik@gmail.com)*

В настоящее время, в связи с совершенствованием производственного и промышленного оборудования химического и нефтегазового комплекса, возникает ряд проблем, которые связаны с защитой наиболее ответственных и дорогостоящих узлов от интенсивного абразивного и коррозионного износа. Данные проблемы могут быть решены посредством нанесения твердых и коррозионностойких композиционных покрытий на поверхность защищаемых изделий. Метод химического газофазного осаждения (CVD – chemical vapor deposition) слоёв системы W-C позволяет формировать нанокompозитные и наноструктурные твердые и сверхтвердые покрытия на основе вольфрама и его карбидов.

В докладе предложен низкотемпературный ( $T = 400...600$  °C) метод химического газофазного осаждения вольфрама и его карбидов из фторсодержащей среды, который может быть описан брутто-реакцией  $WF_6 + H_2 + C_3H_8 \rightarrow W_xC_y + HF$ . Обсуждается механизм химических превращений, имеющих место в системе  $WF_6 + H_2 + C_3H_8$ , который приводит к синтезу вольфрама и его карбидов, а также механизм образования наноструктурных состояний в формируемых слоях.

Представлен широкий спектр покрытий, полученных методом химического газофазного осаждения, в том числе метастабильные фазы в системе вольфрам-углерод, композитные слои на основе вольфрама с наноразмерными включениями карбидов вольфрама, слои индивидуальных карбидов вольфрама и их комбинаций, а также композиционные слои на основе карбидов вольфрама и аморфного углерода. Показано, что слои системы W-C могут обладать микротвердостью от 5 до 40 ГПа в зависимости от их структуры и фазового состава. Представлены механические и трибологические характеристики полученных покрытий.

Приведены результаты исследования структуры и термической стабильности слоев в системе вольфрам-углерод. Показано, что слои с малым содержанием углерода могут представлять собой нанокompозиты, состоящие из матрицы вольфрама с размером кристаллитов порядка 3-5 мкм и наноразмерных (2-3 нм) включений карбидов вольфрама, а также неравновесные твердые растворы углерода в вольфраме. Слои на основе карбидов вольфрама обладают микро- или наноструктурой, с размером зерен от 0,5 мкм до 3 нм, которые обуславливают повышенную микротвердость полученных карбидных слоев. В работе также представлены результаты по исследованию антикоррозионной способности CVD покрытий в различных средах.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №122011300078-1)

УДК 669.248

## СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДЕННОГО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ БУФЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОБРАЗЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**Коровкин А.В.<sup>1,2</sup>, Дроздова Ю.В.<sup>2</sup>, Цупак Т.Е.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

<sup>2</sup> НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко, Россия 22141400, Московская область, г. Химки, ул. Бурденко, д. 1;

<sup>3</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [energomasch-625@ya.ru](mailto:energomasch-625@ya.ru)

Интенсификация процесса электроосаждения никеля возможна путем введения в составы электролитов эффективных буферных добавок [1]. При применении таких электролитов в производстве ракетно-космической техники (РКТ) необходимо получать покрытия, обеспечивающие, в том числе, теплозащиту, защиту от возгорания трактов ЖРД, обладающие достаточной адгезией и имеющие высокие антикоррозионные свойства [2]. В данной работе проверена стойкость никелевого покрытия. Испытания проводились на установке и по методике, разработанной в НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко. Испытывались образцы с никелевым покрытием расчетной толщиной 180 мкм.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы испытания образцов

Номер режима	Расчетная температура, °С	Полученная температура, °С	Временной промежуток, с
1	667	676	20-25
2	708	722	45-50
3	751	768	70-75

Испытание прошло без замечаний, образцы целы.

По результатам проведенных работ проверена стойкость никелевого покрытия, осажденного из электролита с органическими буферными добавками на образцы из жаропрочного никелевого сплава с использованием аддитивных технологий. Из представленных данных видно, что образцы с никелевым покрытием выдержали фактическую температуру в 768°С в течение около 75 секунд в потоке генераторного газа, состоящего на 95% из кислорода, со вбрасыванием в поток алюминиевых частиц из сплава АМгб в качестве инициаторов возгорания.

### Литература

1. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты : Автореф. дис. ... докт. тех. наук : 05.17.03 / Цупак Татьяна Евгеньевна; РХТУ. – М., 2008. – 11 с.

2. Гуртовой А.А., Иванов А.В., Скоморохов Г.И., Шматов Д.П. Расчет и конструирование агрегатов ЖРД: учеб. Пособие [Электронный ресурс]. - Электрон. текстовые и граф. данные (1,9 Мб) / – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2016.



Рис. 1. Внешний вид образцов с никелевым покрытием: а - до испытания, б - после испытания.

УДК 66.087.7

## **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНОДНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТАХ ДЛЯ ЭХРО**

**Ликризон Е.В., Яковец И.В., Силкин С.А.**

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
Приднестровская Молдавская Республика, 3300, г. Тирасполь, ул. 25 Октября, 107;  
e-mail: [humanth@mail.ru](mailto:humanth@mail.ru)*

В настоящее время высокоскоростное анодное растворение занимает особое место в таких областях промышленности как двиглестроение и авиастроение, в качестве метода электрохимической размерной обработки (ЭХРО), деталей из труднообрабатываемых металлов и сплавов [1]. Не смотря на разнообразие методов ЭХРО, все металлы и сплавы при электрохимической обработке проходят две стадии. На первой стадии происходит электрохимическое образование анодной оксидной пленки, а на второй стадии ее химическое растворение. Синтез этих 2-х реакций и приводит к анодному растворению металлов и сплавов. Эти теории находят свое подтверждение, в исследованиях [2], однако, структуры эти пленок значительно отличаются друг от друга [3]. Работа [4] доказывает, что в зависимости от способа обработки хромоникелевых сталей, образуется пленка, структура которой определяется как PDM – II или частично PDM – III, а ее химическое растворение может, определяется показателями гидродинамики и температуры поверхности.

Согласно исследованиям, когда обработке подвергается не хромоникелевая сталь, а титан и его сплавы, на поверхности образуется анодная оксидная пленка, которая описывается моделью PDM – III. Если же говорить о структуре оксидной пленки, то модель PDM – III значительно отличается от модели PDM – II, представляя нам оксидную пленку, состоящую из 2-х слоев и пористого слоя между ними.

Достаточно большое влияние на процесс анодного растворения, как хромоникелевых сталей, так и титана играет толщина анодной оксидной пленки. В этом случае показатель толщины оксидной пленки будет определяться не только ее электросопротивлением, но и значением температуры. Так при критической температуре в импульсных условиях, структура оксидной пленки разрушается, а компоненты электролита вступают в контакт с обрабатываемой поверхностью.

### **Литература**

1. *Davydov A.D., Volgin V.M. // Electrochemical Machining. Encyclopedia of Electrochemistry, Eds. A.J. Bard, M. Stratmann. 2004.V. 35. 1240p.*
2. *Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. // Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов Уч.пособие С.-Петербург, Изд. Политехнического университета. 2013. 381 с.*
3. *Macdonald, D.D. // The History of the Point Defect Model for Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects. Electrochim. Acta. 2011. v.56. 1761p.*
4. *Дукусар А.И., Ликризон Е.В. // Влияние структуры пассивных оксидных пленок и поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых и титановых сплавов в электролитах для их электрохимической размерной обработки I. Анодное растворение хромоникелевой стали в нитратном растворе. Электронная обработка материалов. 2022. т.58 (3). С. 1 – 12.*

УДК 544.03, 544.6

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДЬ – КОБАЛЬТ И ДРУГИХ СИСТЕМ**

**Гамбург Ю. Д.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*e-mail: [gamb@list.ru](mailto:gamb@list.ru)*

В последнее время возрос интерес к возможностям электрохимического осаждения гальванопокрытий из чередующихся слоев двух металлов или сплавов различной толщины. Такие объекты можно получать, используя всего один электролит, благодаря применению импульсных или более сложных нестационарных режимов осаждения. Одним из наиболее интересных объектов такого рода являются покрытия, состоящие из чередующихся слоев немагнитного и магнитного металла, а конкретно медь – кобальт [1]. В данной работе выполнены исследования структуры и измерения напряжений.

Рабочий состав электролита:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  300 г/л,  $\text{KCl}$  20 г/л,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1,5 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  40 г/л, температура 40 °С. Образцы для рентгеновских исследований получали на поверхности никеля, предварительно осажденного до толщины 8 – 10 мкм на цилиндрический титановый вращающийся электрод площадью 8 см<sup>2</sup> при скорости вращения 3000 об/мин. Осаждение выполнялось при плотности тока по меди 2.0 мА/см<sup>2</sup>, по кобальту 150 мА/см<sup>2</sup>, и притом кобальт осаждали в импульсном режиме (0,1с импульс, 1с пауза).

Образцы для измерений внутренних макронапряжений получали на поверхности медной пластины (полоски) толщиной 0,05 мм и шириной 5 мм. Общая толщина образцов, не считая никелевой (или во втором случае медной) подложки, составляла от 5 до 10 мкм при самых разнообразных соотношениях толщин слоев двух металлов.

Прецизионные измерения показали, что период кристаллической решетки меди во всех случаях был снижен по сравнению с табличной величиной и составлял от 0.3609 до 0.3610 нм при стандарте 0,36145 нм. Такие осадки представляли собой твердый раствор замещения кобальта в меди с содержанием кобальта около 8 атомных процентов. Согласно равновесной диаграмме состояния данной системы, растворимость кобальта в меди даже при температуре 500° составляет 0,13 атомных %, достигая 5 % лишь при температурах выше 1000°. Таким образом, полученный нами раствор является сильно пересыщенным, что, как установил Ю. М. Полукаров, характерно для электрохимически полученных сплавов. Слои кобальта состояли практически целиком из кубической фазы с мелкими зернами. Период кристаллической решетки составлял 0,3545 нм, что соответствует чистому кобальту.

Внутренние напряжения в слоях меди были очень низкими, в то время как кобальт был напряжен (ВН сжатия, наблюдавшиеся в очень тонких слоях, переходили в ВН растяжения примерно 400 МПа, которые стабилизировались при толщине 0,5 мкм). По окончании электролиза имела место незначительная релаксация напряжений.

Сходные результаты были получены при изучении полислоистых систем медь – олово и медь – никель. Особенностью системы медь – олово является образование в ней интерметаллических соединений, а системы медь – никель – получение практически чистых компонентов в соответствующих слоях. В последнем случае в присутствии добавок органических веществ получены мелкозернистые осадки с размером зерен как меди, так и никеля около 10 нм.

### **Литература**

1. Гамбург Ю.Д. // Электрохимия, 2001, т. 37, №6, С. 686 - 692

УДК 621.762.274

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ГИДРАЗОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ВИТАМИНА В<sup>6</sup>**

**Ларионов А.В., Гамов Г.А., Лебедев Г.Д., Мальцева М.А., Завалишин М.Н.**

ФГБОУ ВО "ИГХТУ", Россия 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д.7;  
e-mail: [alexbas@yandex.ru](mailto:alexbas@yandex.ru)

Электрохимическое осаждение металлов в присутствии органических соединений различной природы представляет научный и прикладной интерес. В зависимости от молекулярной структуры и реакционной способности по отношению к ионам металлов органические вещества могут оказывать большое влияние на качество гальванических осадков [1].

Работа посвящена исследованию влияния добавок гидразонов (гидразон пиридоксаль-5-фосфата и 3-тиенилкарбогидразида (1), гидразон пиридоксаль-5-фосфата и 1H-пиразол-3-карбогидразида (2)) (рис. 1.) к электролиту никелирования на качество гальванических покрытий. В качестве стандартного электролита никелирования использовался сернокислый электролит: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 180 - 220 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25-40 г/л, NaCl – 7-20 г/л, условия никелирования: t = 20 °C, pH = 4,9, i<sub>k</sub> = 0,5 – 3,5 А/дм<sup>2</sup>.

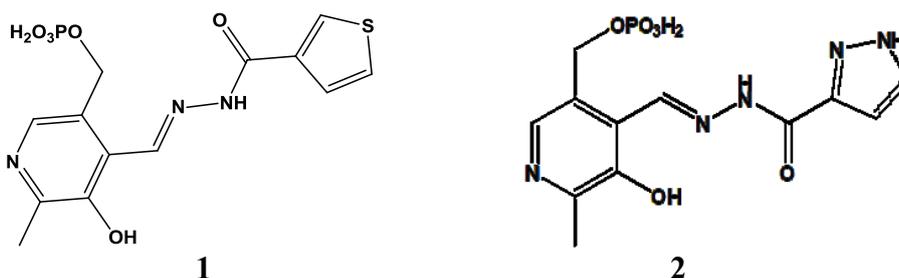


Рис 1. Структурные формулы использованных органических добавок

Изучено комплексообразование органических соединений с ионами Ni<sup>2+</sup>.

Показано, что введение гидразонов в электролит никелирования способствует образованию высококачественных гальванических покрытий. Доказано, что все соединения являются эффективными блескообразователями. Отражательная способность никелевых покрытий возрастает с 30 % из стандартного электролита до 85 % из электролитов с гидразонами). Органические вещества проявляют выравнивающий эффект. При их введении шероховатость поверхности уменьшается больше чем в 2 раза. Методом атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии изучена структура и топология поверхности никелевых осадков. Показано значительное уменьшение размеров кристаллитов, покрытия становятся более однородными.

### **Литература**

1. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. №3 С. 225-232.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-10009).

УДК 544.653

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТОВОГО ПОКРЫТИЯ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

**Киреев С.Ю., Синенкова С.Р.**

<sup>1</sup> ПГУ, Россия 440026, г. Пенза, Красная, д.40;  
e-mail: [sergey58\\_79@mail.ru](mailto:sergey58_79@mail.ru)

Гальванические покрытия кобальтом и его сплавами нашли широкое применение в промышленности, их используют для улучшения эксплуатационных свойств изделий машиностроения. Для электроосаждения металлических покрытий в настоящее время часто применяют импульсный режим. Данный режим имеет ряд преимуществ перед стационарным, т.к. позволяет через большее число параметров управлять процессом [1, 2].

Эксперимент проводили в электролите следующего состава: гексагидрат хлорида кобальта (II) 35...40 г/л, хлорид аммония 100...150 г/л, уротропин 45...55 г/л, pH 6,5...6,8, температура 25°C [3] в диапазоне значений плотности тока 0,5...50 А/дм<sup>2</sup>, длительность импульса составляла 50 мс, скважность тока 2. Цель исследования: выявление зависимости катодного выхода по току кобальта и качества получаемых покрытий от плотности тока (табл.1).

В результате исследования установлено, что при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> получают качественные покрытия кобальтом с наибольшим значением выхода по току. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току и получению темных покрытий с низкой адгезионной прочностью.

Табл. 1. Зависимость ВТ(Со) от плотности тока при импульсном режиме осаждения.

№	Плотность тока в импульсе, $i$ (А/дм <sup>2</sup> )	Выход по току, ВТ (%)
1	0,5	38,23
2	2	57,34
3	5	63,35
4	10	59,16
5	15	53,28
6	25	45,3
7	37,5	40,15
8	50	31,27

### **Литература**

1. Liu C., Su F., Liang J. Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance //Applied Surface Science. – 2015. – Т. 351. – С. 889-896.
2. Киреев С.Ю., Янгуразова А.З., Киреева С.Н. Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства //Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2017. – №. 4 (20). – С. 86-95.
3. Свойства композиционных электрохимических покрытий Со-WC, сформированных в гальваностатическом режиме импульсного электролиза / С. Ю. Киреев, Г. В. Козлов, С. Р. Синенкова [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2024. – № 2(75). – С. 80-89.

УДК 621.793 + 541.138

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Au-ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

**Петухов И.В.<sup>1</sup>, Кичигин В.И.<sup>1</sup>, Попова А.М.<sup>2</sup>, Воробьева К.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ПГНИУ, Россия 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15;

<sup>2</sup> ПАО ПНППК, Россия 614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106;

e-mail: [Petukhov-309@yandex.ru](mailto:Petukhov-309@yandex.ru)

Сульфитные электролиты золочения находят применение в микроэлектронике, фотонике. Эти электролиты имеют нейтральное значение pH и не оказывают негативного влияния на маску фоторезиста, что позволяет осаждать достаточно толстые покрытия, которые находят применение в различных СВЧ-устройствах.

Осаждение Au-покрытий из сульфитных электролитов происходит на диэлектрические подложки с низкой шероховатостью, толщина покрытий может превышать 20 мкм. Электроосаждение покрытий производилось на предварительно напыленный на подложку из ниобата лития слой металла. Для того, чтобы покрытия имели высокую адгезию к подложке и не происходило их отслоение от основы, покрытия должны иметь низкие внутренние напряжения и микротвердость. В работе обсуждается влияние концентрации компонентов, входящих в состав электролита, и параметров процесса осаждения на свойства Au-покрытий, а также механизм электроосаждения Au из данных электролитов.

Отслоение покрытий от подложки происходит из-за высоких внутренних напряжений (напряжений I-го рода) в покрытиях. Изучено влияние плотности тока, температуры электролита, концентрации компонентов электролита, pH электролита на величину внутренних напряжений, которые определяли методом рентгеноструктурного анализа. При определенных условиях величина напряжений в покрытиях была настолько высокой (~500 МПа), что отслаивающиеся покрытия захватывали не только нижележащие технологические слои, но и фрагменты подложки (ниобата лития). Зависимость свойств покрытий от pH имеет достаточно сложный характер, увеличение твердости и напряжений происходит при pH~8,0. Это следует учитывать, поскольку в процессе работы электролита и его корректировки величина pH увеличивается. Проведенные работы позволили подобрать условия осаждения покрытий с низкими внутренними напряжениями (150-200 МПа), низкой твердостью (0,5-0,6 ГПа), высокой адгезией и без отслоения от подложки.

Кинетика электрохимических процессов в сульфитном электролите золочения исследовалась методом поляризационных кривых и импедансной спектроскопии. Наибольшее влияние на кинетику процессов оказывает pH электролита и этилендиамин. Золото в данных электролитах находится в составе комплексных анионов  $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ . Данный сульфитный комплекс неустойчив и достаточно легко распадается с образованием частиц металлического золота. Этилендиамин не только повышает стабильность электролита, но и снижает перенапряжение переноса заряда, изменяет состав комплексов, разряжающихся на катоде, влияет на состав пассивной ингибирующей пленки, но при этом затрудняет встраивание атомов золота в кристаллическую решетку покрытия при увеличении поляризации.

На основании проведенных исследований разработан технологический процесс формирования СВЧ-электродов интегрально-оптических модуляторов на кристаллах ниобата лития, а также создана автоматизированная установка нанесения гальванических покрытий, которая обеспечивает равномерную толщину и низкую шероховатость покрытий.

УДК 544.654.2:616-7

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ni-P

**А.К. Евсеев<sup>1</sup>, И.Н. Мягкова<sup>2</sup>, Н.А. Поляков<sup>3</sup>, И.В. Горончаровская<sup>1</sup>, И.И. Кирсанов<sup>1</sup>, А.Б. Дровосеков<sup>3</sup>, А.А. Каниболоцкий<sup>1</sup>, А.К. Шабанов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Россия 129090,  
г. Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3;

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

<sup>3</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [cabbage-omm@mail.ru](mailto:cabbage-omm@mail.ru)

Замена стали 316L в качестве материала для электрохирургического ножа является актуальной задачей в области малоинвазивной хирургии, поскольку во время операции происходит налипание тканей, образование нагара и коррозия инструмента. Весьма перспективными в данном случае являются покрытия на основе сплава Ni-P, обладающие высокой коррозионной стойкостью и твердостью. Целью данной работы была оценка шероховатости покрытий на основе сплавов Ni-P. Для оценки характеристик инструмента использовались данные шероховатости покрытий, полученные на АСМ (Табл. 1).

Таблица 1. Характеристики электрохирургического инструмента

Образец	Средняя шероховатость, нм	3D-изображение шероховатости покрытия
Без покрытия (сталь 316L)	203,303	
Ni-P (3,5%)	50,3649	
Ni-P (15,8%)	47,6344	
Ni-P (18,6%)	36,4056	

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о положительном влиянии добавки фосфора в сплав, поскольку при увеличении концентрации фосфора, уменьшается шероховатость покрытия, что улучшает качество реза.

УДК 544.72.023

## **ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ**

**Петрушина А.А., Касатикова А.С., Абрашов А.А., Хафизова А.И.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Мусская площадь, д. 9;  
e-mail: [petrushina.a.a@muctr.ru](mailto:petrushina.a.a@muctr.ru)*

Одним из наиболее эффективных способов защиты металлов от воздействия агрессивной окружающей среды является создание на поверхности материала супергидрофобных покрытий (СПП) [1].

Основной идеей получения таких покрытий является создание требуемой шероховатости на поверхности с последующей обработкой в растворе гидрофобизатора с низкой поверхностной энергией.

Для получения требуемой шероховатости было разработано множество методов, таких как послойное нанесение, методы травления, золь-гель покрытия, физическое осаждение из газовой фазы и др.

Реализация некоторых из них на промышленном уровне затруднена из-за относительно большой продолжительности обработки, трудностей, возникающих при обработке сложнопрофилированных изделий, а также сложности контролирования процесса подготовки поверхности (щелочное травление) [2,3].

В настоящей работе предложен способ увеличения износостойкости СПП за счет предварительного электрохимического травления (ЭХТ) в растворе, содержащем NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с получением необходимой микроструктурной шероховатости.

Установлено, что данный способ предварительной подготовки поверхности позволяет получать дальнейшее СПП с наибольшим краевым углом смачивания (165°), наименьшим углом скатывания (8°) и наилучшей защитной способностью (105 с).

Установлено, что предварительное электрохимическое травление алюминиевой поверхности приводит к увеличению прочности сцепления с последующим СПП и соответственно к повышению его износостойкости.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что разработанное покрытие обладает наилучшими защитными характеристиками. Такое покрытие выдерживает 450 ч в условиях соляного тумана (5 % NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный алюминиевый сплав начинает корродировать через 24 ч.

Показано, что супергидрофобные покрытия, нанесенные на сплавы алюминия, прошедшие стадию травления в разработанном электролите, обладают способностью к самоочищению поверхности.

### **Литература**

1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 254-256.*
2. *Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Хафизова А.И., Аснис Н.А., Касатикова А.С., Парфенова В.Д. Защитные и антиобледенительные супергидрофобные покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 // Практика противокоррозионной защиты. 2024. Т. 29. № 1. С. 7-19.*
3. *Verho T., Bower C., Andrew P., Franssila S., Ikkala O., Ras R.H. Mechanically durable superhydrophobic surfaces // Advanced Materials. 2011. V. 23. No. 5. P. 673-678.*

УДК 66-967.1, 544.6.018.49, 544.653.3

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ NI-63 ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ: ВОПРОСЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

**Ершова Н.А.<sup>1</sup>, Казеко А.А.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [nadineershova@gmail.com](mailto:nadineershova@gmail.com)

Электроосаждение никеля представляет собой направленное восстановление ионов металла, растворенных в электролите, на катодно-поляризованной подложке [1]. При работе с изотопнообогащенным материалом, этот метод нанесения представляется наиболее дешевым, простым в реализации и обеспечивающим наиболее точный количественный контроль осаждения [2]. Хотя электроосаждение никеля практикуется уже не одно десятилетие, оно продолжает активно изучаться и совершенствоваться [1].

Электроосаждение никеля происходит при относительно высоком потенциале перенапряжения, т. е. выше  $-0,5$  В/Ag/AgCl независимо от используемых типов ванн, а свойства никелевого электроосажденного покрытия не являются однозначными, но сильно зависят от параметров процесса [3].

Одним из самых острых моментов при работе с низкоконцентрированными растворами является метрологический вопрос, так как некоторые технологически оправданные концентрации электролитов по металлу лежат за пределами чувствительности классических методов аналитической химии. Применение радионуклидного материала, с одной стороны, решает проблему оперативного контроля ванны путем добавления прямой радиометрии электролитической ванны и радиометрического картрирования изделий к арсеналу доступных методов исследования, но, в то же время, осложняет оценку параметров получаемого покрытия в виду преимущественного отсутствия различий в элементной природе наносимых слоев и подложки, а также радиоактивности продукта, что требует соблюдения особых мер и ограничений, принятых в сфере использования атомной энергии.

Помимо этого, радиоактивная природа Ni-63 обуславливает ряд ограничений по радиационной стойкости компонентов раствора, высокой количественной точности нанесения, предпочтительности истощаемых по металлу электролитов [2]. Означенная проблема ограничивает в выборе возможных составов электролитических ванн и корректирующих добавок в пользу малокомпонентных комплексных водных электролитов, а также вынуждает более аккуратно и точно прорабатывать допустимые параметры режима ведения процесса. В качестве одного из аспектов решения, авторами предлагается применение низких плотностей тока, позволяющих кратно растянуть нанесение во времени для повышения его контролируемости и корректируемости.

### **Литература**

1. Djouani R., Qian X. // International Journal of Current Research. 2022. 10(01). P. 64228–64239.
2. Ершова Н.А., Поляков Н.А. // ФИЗИКОХИМИЯ-2021: сборник тезисов докладов. 2022. Т. № . С. 91 — 92.
3. Abro D.M.K., Ali S., i Kwa-Koff E.K. // American Journal of Physical Chemistry. 2024. 13(1). P.1-8.

УДК 621.793.3 + 620.193.41

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР ОТ СОСТАВА РАСТВОРА<sup>1</sup>

**Шендюков В.С., Цыбульская Л.С., Перевозников С.С.**

НИИ ФХП БГУ, Беларусь 220006, г. Минск, Ленинградская, д.14;

e-mail: [schendi@mail.ru](mailto:schendi@mail.ru)

Использование магниевых сплавов в качестве альтернативы наиболее часто применяемым алюминиевым вызывает большой интерес, так как позволяет в значительной мере сократить расходы и удельный вес продукции. Однако из-за высокой химической активности магния во многих агрессивных средах и большого значения стандартного электродного потенциала (-2,37 В) применение магния ограничено и требует дополнительных защитных покрытий [1]. Таким образом, в данной работе мы исследовали влияние составов растворов химически осажденных покрытий Ni-P на их коррозионную стойкость в среде 3,5% NaCl. В качестве подложки использовали магниевый сплав МА2-1. Подложки были предварительно зачищены при помощи шлифовальной бумаги, обезжирены в щелочной УЗ ванне и протравлены в хромовом растворе. Активацию магния проводили в растворе плавиковой кислоты.

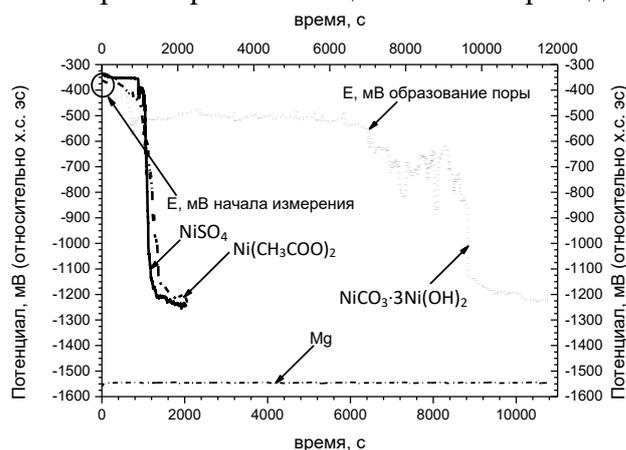


Рис. 1. Изменение потенциала разомкнутой цепи в 3,5% NaCl магниевых сплавов МА2-1, и осажденных на него покрытий Ni-P из уксуснокислого, сернокислого и углекислого основного растворов никелирования

осажденного из уксуснокислого раствора область сокращается в два раза (~500 с). Дальнейшее смещение  $E_{p.c.}$  в область отрицательных значений приводит к образованию пор на поверхности покрытия и последующему растворению магниевой подложки с обильным выделением водорода. Наиболее широкий участок пассивного состояния поверхности покрытия характерен для образца, осажденного из раствора содержащего никель углекислый основной (~ 6000 с), что свидетельствует о более высокой защитной способности покрытий осажденных из данного раствора никелирования.

### Литература

1. Gray, J.E., Luan., B. // Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. V. 336. P. 88–113

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биорганическая химия», проект 2.1.06.01

УДК 544.654.2

## **ДИФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co и Cr**

**Малий И.В., Крутских В.М., Поляков Н.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [5krestonosec5@mail.ru](mailto:5krestonosec5@mail.ru)*

Известно, что образование диффузионных зон на границе металл основа / металл покрытие может значительно повысить как адгезию покрытий, так и существенно улучшить некоторые другие свойства, в частности коррозионно-защитные. Для гальванических осадков такой подход особенно актуален при нанесении покрытий на высоколегированные стали, никелевые и никель-хромовые сплавы и т.п. основы, для которых требуются особые способы подготовки поверхности из-за их высокой склонности к пассивации.

Ранее нами были разработаны покрытия для алмазного режущего инструмента с многослойными гальваническими связками: на основе никеля и слоев никель/хром [1]. Покрытия такого инструмента испытывают повышенные нагрузки и наносятся, в том числе, на легированную сталь типа 10X18H10T.

В работе рассматривается возможность образования диффузионных связей как между отдельными слоями двухслойных гальванических покрытий Ni-Co-P/Cr и Co-P/Cr, так и с металлом-основой Ст3, а также Ni-P/Ст3.

Слои Ni-Co-P, Co-P и Ni-P представляли собой химико-каталитические покрытия с различным соотношением компонентов сплава. Финишный слой Cr наносили из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III). Диффузионный отжиг проводили в вакууме. Распределение элементов в слоях исследовали на шлифах методом микрорентгеноспектрального анализа, микроструктуру шлифов - с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Показана принципиальная возможность формирования межслойных диффузионных связей в системах Ст3/Ni-Co-P/Cr, Ст3/Co-P/Cr, Ст3/Ni-Co-P, Ст3/Ni-P и Ст3/Co-P

### **Литература**

1. Патент RU 2785208. *Поляков Н.А., Малий И.В.* Способ изготовления алмазного режущего инструмента с металлической гальванической связкой никель-хром.

УДК 621.357.7

## **ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ**

**Васильев А.С., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [lesha\\_100500@mail.ru](mailto:lesha_100500@mail.ru)*

Медные покрытия, получаемые из серноокислых электролитов, используются в качестве контактов в электронных устройствах. Ввиду существенной неравномерности первичного распределения электродного потенциала и тока в сквозных отверстиях малого диаметра [1], получение равномерных покрытий как внутри отверстий, так и на поверхности связано с задачей повышения макро-и микрорассеивающей способности электролита, что достигается с помощью специальных добавок, а также реверсных режимов электроосаждения меди [2]. В то же время важную роль играют хорошие физико-механические свойства медного покрытия, такие как высокая пластичность при достаточном уровне прочности и твердости, низкая шероховатость. Совокупность этих свойств позволяет обеспечить надежность электрического контакта при термомеханических нагрузках, возникающих по причине размерной нестабильности диэлектрического основания стеклотекстолита при пайке электронных компонентов и дальнейшей эксплуатации электронных устройств [3]. Таким образом, получение равномерных пластичных медных покрытий, выдерживающих механические нагрузки на растяжение (внутри отверстий) и изгиб (в устье отверстий) при термическом расширении стеклотекстолита [3], способствует надежной работе электронных устройств.

Электроосаждение меди в высокочастотном реверсном режиме с прямоугольными импульсами тока из серноокислого электролита с комплексной добавкой на основе ингибирующих и блескообразующих агентов обеспечивает формирование равномерных мелкозернистых медных покрытий требуемой толщины и твердости в сквозных отверстиях малого диаметра и с наружной поверхности образцов в течение всего периода эксплуатации. С помощью метода циклической вольтамперометрии показано, что при электроосаждении расходуется блескообразующий компонент добавки, что подтверждается изменениями морфологии поверхности меди и увеличением кристаллической шероховатости. По данным рентгеновской дифрактометрии, эти эффекты не сопровождаются существенным изменением размера кристаллитов и периода решетки меди. Однако вместо наблюдаемой в начале эксплуатации электролита плоской текстуры кристаллизации с доминированием атомных плоскостей [220], соответствующей гладким плотным покрытиям из свежеприготовленного электролита, проявляется кристаллический дендритный рост кристаллов меди в направлении [111]. Это приводит к увеличению шероховатости и локальному образованию трещин в медных покрытиях сквозных отверстий при воздействии расплавленного припоя в процессе термоудара, имитирующего пайку электронных компонентов. Таким образом, снижение концентрации блескообразующего компонента добавки приводит к ухудшению надежности медных проводящих покрытий.

### **Литература**

1. Kosarev A.A., Kalinkina A.A., Kruglikov S.S., Vagramyan T.A., Kasatkin V.E., Effect of macro- and microthrowing power of the electrolyte on the uniformity of distribution of electroplated copper in through-holes for PCB, *J. Solid State Electrochem.*, 2021, 25, № 5, 1491-1501.
2. Kalinkina A.A., Vasiliev A.S., Krasnikova A.P., Shcherbakov V.V., Vagramyan T.A., The impact of current reversal in the presence of inhibitory additives on the thermomechanical stability of galvanic copper coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11, № 3, 1214-1227.
3. Medvedev A. M., Study of thermostable metal-composit compounds in multilayer circuit boards, *Composite material structures*, 2013, № 4, P. 45-48.

УДК 621.793.3

## ИММЕРСИОННОЕ ОЛОВЯНИРОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

**К.А. Орлова, Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

*e-mail: [ksyusha-orlova-98@mail.ru](mailto:ksyusha-orlova-98@mail.ru)*

Получение правильных и надежных паяных соединений в электронном оборудовании зависит от многих конструктивных и технологических факторов, включая требуемую паяемость соединяемых элементов - компонентов и проводников печатных плат (далее ПП). Для сохранения паяемости токопроводящего рисунка (далее ТПР) ПП до монтажа электронных компонентов, обеспечения плоскостности (компланарности) покрытия и надежного монтажа паяных соединений на медную поверхность контактных площадок ТПР ПП наносят т.н. финишные покрытия [1].

Иммерсионное оловянное покрытие обладает необходимыми для финишных покрытий свойствами: хорошая паяемость – 2-е место после HASL, компланарность поверхности лучше, чем после горячего лужения, невысокая цена по сравнению с процессом иммерсионного золочения [2].

Настоящее исследование посвящено разработке технологии нанесения иммерсионных оловянных покрытий на поверхность ПП.

С учетом литературных сведений и наших предварительных экспериментов в качестве объекта исследования был составлен раствор следующего состава (г/л):  $\text{Sn}^{2+}$  10-14;  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  30-50;  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$  300; ПЭГ-400 170;  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  80-100.

На рисунке 1 представлена зависимость толщины оловянного покрытия от продолжительности процесса при различных температурах. Видно, что толщина покрытия возрастает тем быстрее, чем выше температура. Оптимальной толщиной для финишного оловянного покрытия считается примерно 1 мкм, поскольку необходимая

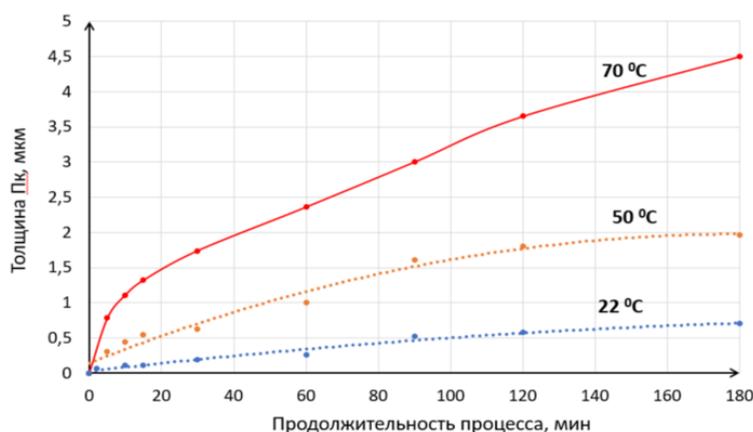


Рис. 1 Зависимость толщины покрытия от продолжительности процесса

паяемость достигается уже при данной толщине. При температуре 70 °C покрытие оптимальной толщины (1-1,2 мкм) формируется в растворе за 15 минут, при 60 °C – за 30 минут, а при 50 °C – за 60 минут. С учетом этого, а также требований к толщине иммерсионного оловянного покрытия температура 70 °C была выбрана в качестве рабочей.

### Литература

1. B. Illes, B. Horvath, Whiskering behaviour of immersion tin surface coating // *Microelectronics Reliability*. 2013. Vol. 53. No 5. P. 755-760.
2. Y. Huang, Ch. Yang, X. Tan, Zh. Zhang, Sh. Wang, J. Hu, W. He, Zh. Du, Y. Du, Y. Tang, X. Su and Y. Chen, Benzaldehyde derivatives on tin electroplating as corrosion resistance for fabricating copper circuit // *Nanotechnology Reviews*. 2022. Vol. 11. No. 1. P. 3125-3137.

УДК 544.654.2

## **ВЫБОР УСКОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ**

***Ильин В.А., Мазурова Д.В., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А.***

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [vilgelm.ilin.2017@mail.ru](mailto:vilgelm.ilin.2017@mail.ru)*

В настоящее время иммерсионное золочение занимает первое место среди методов получения золотых покрытий в производстве печатных плат. ENIG – это двухслойное финишное покрытие, нижний слой которого – химически осажденный сплав Ni-P (“electroless nickel”), а верхний слой – иммерсионное золото (“immersion gold”). Назначение финишных покрытий заключается в обеспечении хорошей паяемости токоведущих участков печатных плат, поскольку легко образующаяся на поверхности никеля оксидная пленка препятствует смачиваемости и растекаемости припоя, а золото, как химически инертный металл, предохраняет никелевую поверхность от окисления, тем самым способствуя лучшему растеканию и растворению припоя в покрытии.

В случаях, когда требуется сварочное соединение толщины иммерсионного золота (0,05–0,12 мкм) недостаточно, поэтому применяют растворы химического золочения. Из достоинств химического метода осаждения золота следует упомянуть высокую сплошность и беспористость получаемых покрытий. Среди недостатков можно перечислить ограниченный ресурс и малую стабильность растворов. Актуальной проблемой растворов химического золочения остается низкая скорость осаждения и невозможность получения больших по толщине осадков при большей продолжительности процесса. Реализуемая стратегия импортозамещения ставит задачу по поиску растворов химического золочения, которые удовлетворяли бы потребностям электротехнической промышленности.

Превосходную стабильность, но удовлетворительную скорость осаждения показывают растворы, имеющие в своем составе тиомочевину, которая является лигандом и восстановителем одновременно, поэтому исследуемые растворы содержат тиомочевину, гидразин или гипофосфит в качестве восстановителя, цитратный буфер и золотосодержащую соль [1]. Из литературных данных известно, что накапливающиеся в процессе восстановления золота из его дицианоауратного комплекса цианид-ионы вступают в конкурирующую адсорбцию с восстановителем, тем самым замедляя процесс восстановления золота. Ингибирующее действие цианид-иона можно значительно снизить, введя в раствор ускоритель, который способен связывать цианиды в прочные соединения [2]. Наиболее распространено использование ионов двухвалентного кобальта (15–35 г/л), которые в настоящий момент заменяют на более эффективные органические ускорители. Предложенный нами ускоритель (органическое соединение из группы производных фенотиазина) в количестве 0,04 г/л способен повысить скорость осаждения в 1,5 раза без снижения стабильности раствора. Предполагается, что замена различных функциональных групп в молекуле ускорителя позволит добиться усиленного эффекта. Проверка ряда производных фенотиазина определяет направление будущих исследований.

### **Литература**

1. *Han J.-H., Lee J.-B., Phuong N. V., Kim D. H.* A newly developed non-cyanide electroless gold plating method using thiomalic acid as a complexing agent and 2-aminoethanethiol as a reducing agent // *Corrosion science and technology*, 2022 - Vol.21, No.2, - pp.89-99.
2. *Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu* Electroless Plating - Fundamentals and Application. – N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 1990. – 538 p.

УДК 544.72:620.197.119

## **ГИДРОФОБИЗАЦИЯ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ CVD ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>**

**Рыкалина У.С., Семилетов А.М., Рубан Е.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*e-mail: [ulianarykalina@yandex.ru](mailto:ulianarykalina@yandex.ru)*

Покрытия на основе карбида вольфрама из-за своей высокой твердости и устойчивости в агрессивных средах применяются в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высоких температурах и нагрузках [1]. Однако их низкая химическая стойкость во влажной атмосфере воздуха [2] заставляет искать решения для устранения этой проблемы. Перспективным методом защиты является модификация поверхности карбидовольфрамовых покрытий для придания ей супергидрофобных (СГФ) свойств.

Цель работы – получение СГФ пленок на поверхности карбидовольфрамовых покрытий для защиты от атмосферной коррозии.

Карбидовольфрамовое покрытие получали методом химического газофазного осаждения (ХГО) в вакуумной камере при температуре 550°C из смеси газообразных гексафторида вольфрама WF<sub>6</sub>, водорода H<sub>2</sub> и пропана C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> согласно уравнению 1:



Для изменения шероховатости поверхности карбидовольфрамовые образцы подвергали облучению на иттербиевом короткоимпульсном оптоволоконном лазере ХМ-30 при скорости обработки 500 мм/с и мощности лазера от 18 Вт до 30 Вт.

СГФ-обработка образцов проводилась в этанольном растворе октадецилфосфоновой кислоты (ОДФК) с С=10 ммоль/л при 20°C в течение 1ч. Далее образцы сушились при 100°C в течение 30 минут для удаления растворителя с поверхности. Полученные СГФ слои характеризуются высоким значением краевого угла: 168°. Скорость коррозии модифицированных образцов исследовалась с помощью потенциодинамических испытаний, а также испытаний в камере соляного тумана (КСТ) в течение 8 суток. В качестве агрессивного раствора в КСТ использовали 3% NaCl.

### **Выводы**

1. Впервые получено СГФ-состояние на поверхности карбидовольфрамовых покрытий;
2. Обработка в октадецилфосфоновой кислоте позволяет достигать краевых углов смачивания свыше 160°;
3. По результатам потенциодинамического исследования в 0,05 М растворе NaCl установлено, что скорость коррозии образцов со сформированным СГФ покрытием ОДФК оказывается в 3 раза ниже, чем для исходных (фоновых) образцов;
4. Испытания в КСТ показали, что во времени происходит постепенная потеря СГФ свойств покрытия, тем не менее, гидрофобное состояние сохраняется.

### **Литература**

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама. // Успехи химии. 2006. Т.7. С. 687-705.
2. Душик В.В. Формирование наноструктурированных карбидовольфрамовых слоев, стойких к коррозионному воздействию: Дис. ...канд.хим.наук. М.: ИФХЭ РАН, 2012 год.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №122011300078-1)

УДК 621.357.77

## **ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧЁРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ**

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

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [vetolmyan@gmail.com](mailto:vetolmyan@gmail.com)*

Чёрные хромовые покрытия широко применяются в оптическом приборостроении. Однако, хромирование – весьма энергоёмкий и токсичный процесс, поэтому более безопасной альтернативой является чёрные никельсодержащие покрытия, которые могут также применяться в качестве защитно-декоративной отделки в различных областях промышленности. Однако чёрные никельсодержащие покрытия обладают и некоторыми недостатками, такими как низкая коррозионная стойкость, пластичность и слабое сцепление с основным металлом, особенно при нанесении на сталь [1].

Данные по влиянию органических добавок на состав и свойства получаемого черного никельсодержащего покрытия мало исследованы, поэтому изучение возможности получения коррозионностойких и износостойких покрытий, нахождение степени влияния различных органических добавок на характеристики получаемых покрытий является важной научно-технической задачей, чему и посвящена настоящая работа.

В данной работе изучена возможность нанесения никельсодержащих покрытий с использованием органических добавок (сахарина, глицина и их смеси) при разных токовых режимах – стационарном и ступенчатом, а также была определена оптимальная концентрация добавок в электролите. Выявлено, что из исследуемого электролита осаждаются равномерные покрытия независимо от режима осаждения.

Показано, что черные никельсодержащие покрытия, осажденные данным способом, содержат в своем составе цинк (55-63 %), никель (25-31 %) и серу (11-14 %).

Выявлено, что коэффициенты поглощения черного никелевого покрытия, нанесенного обоими способами, примерно одинаковы (0,905 и 0,895).

Установлено, что шероховатость покрытий Ra осаждаемых ступенчатым режимом из электролита с органическими добавками составляет 1,258 мкм. Следует отметить, что шероховатость покрытия, полученного при постоянной плотности тока ниже:  $Ra = 1,103$  мкм.

Установлено, что износостойкость черных никельсодержащих покрытий, осажденных ступенчатым способом в присутствии органических добавок, гораздо выше износостойкости черных никельсодержащих покрытий (165000 оборотов), нанесенных при постоянной плотности тока (155000 оборотов), а также выше износостойкости черных хромовых покрытий (130000 оборотов).

Обнаружено, что коррозионная стойкость черных никельсодержащих покрытий с добавлением органических добавок выше, чем у покрытий, не содержащих органических добавок. Как и следовало ожидать, защитная способность покрытий, полученных на мелких деталях в барабане ниже, чем у покрытий, полученных на подвесках. Следует отметить, что для обоих способов осаждения черного слоя, нанесение подслоя обычного никеля из электролита Уоттса позволяет примерно в полтора раза повысить защитную способность суммарного покрытия.

### **Литература**

1. Абрашов А.А., Толмачев Я.В., Григорян Н.С., Чуднова Т.А. // Черные металлы. 2023. № 8. С. 41-47.

УДК 621.793.3

## **СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ Ni-P И Ni-P-W СПЛАВОВ<sup>1</sup>**

**Ложкин П.А., Смирнов К.Н.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [lozhkinpetrmuctr@gmail.com](mailto:lozhkinpetrmuctr@gmail.com)*

Внедрение в промышленность новых процессов автокаталитического осаждения никелевых сплавов и композитных покрытий стало возможным благодаря ряду улучшенных характеристик, в том числе повышенной коррозионной стойкости обрабатываемых изделий [1]. Химически осаждаемые Ni-P-W покрытия, благодаря присутствию вольфрама в составе, обеспечивают более высокую коррозионную стойкость защищаемых стальных поверхностей относительно конвенциональных Ni-P покрытий. Также вольфрамсодержащий сплав более устойчив к концентрированным HNO<sub>3</sub> и HCl в сравнении с Ni-P сплавом [2].

Цель работы – анализ и сравнение коррозионной стойкости стальных образцов с автокаталитически осажденными Ni-P и Ni-P-W покрытиями методами ускоренных коррозионных испытаний и линейной вольтамперометрии.

Покрытия Ni-P-W осаждали из раствора следующего состава, г/л: NiSO<sub>4</sub> – 10; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> – 10; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – 20; H<sub>3</sub>Cit – 20; H<sub>2</sub>Suc – 30; Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 65; SPS – 0,003. Процесс проводили при pH=8,5-9,0 и T=90 °C. Осаждение Ni-P сплава производили из коммерческого раствора ХимНикель НСА-10. Все образцы имели в качестве подслоя листовую сталь 08пс площадью 10 см<sup>2</sup>.

Ускоренные коррозионные испытания проводили в растворе 5% NaCl в течение 310 часов. Электрохимические исследования производили на потенциостате Electrochemical Instruments P-45X методом линейной вольтамперометрии в растворе 5% NaCl. Пористость определяли методом отпечатков на фильтровальной бумаге. Элементные составы покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX-7000.

### **Выводы**

1. На основании ускоренных коррозионных испытаний и электрохимических измерений наибольшую коррозионную защиту обеспечивает Ni-P-W сплав. Данный сплав способен обеспечить удовлетворительную коррозионную защиту даже при исключительно малых толщинах;
2. При равной толщине покрытия Ni-P-W сплав обладает существенно меньшей пористостью в сравнении с покрытием без вольфрама.

### **Литература**

1. *Sudagar J., Lian J., Sha W.* Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 571. P. 183–204;
2. *Скопинцев В.Д. Винокуров Е.Г.* Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор. М: ВИНТИ РАН, 2018. 228 с.

---

<sup>1</sup> Работа финансировалась за счет средств бюджета университета

УДК 544.6 + 621.357

## **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ SiO<sub>2</sub> НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(VI)<sup>1</sup>**

**Ботрякова И.Г., Алиев А.Д., Поляков Н.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [mnemozina86@list.ru](mailto:mnemozina86@list.ru)*

Проблема улучшения физико-механических свойств твердых хромовых покрытий по-прежнему актуальна и связана с постоянно возрастающими требованиями к материалам и покрытиям новой техники и оборудования.

В литературе сравнительно давно рассматривается вопрос осаждения хромовых покрытий из растворов Cr(VI) в присутствии частиц различной дисперсности. Однако известно, что формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из таких электролитов-суспензий затруднено из-за кинетических особенностей восстановления ионов Cr(VI) и, в первую очередь, из-за формирования на катоде пленки из полупродуктов восстановления ионов Cr(VI), которая является структурно-механическим барьером для включения частиц в осадок.

Однако введение в растворы Cr(VI) нанодисперсных частиц алмаза, оксида алюминия, карбида кремния позволяет получать покрытия с повышенной твердостью и износостойкостью. При этом заметные включения таких нанодисперсных частиц в хромовых покрытиях отсутствуют. До сегодняшнего дня нет единого мнения о механизме влияния добавок нанодисперсных частиц в растворы Cr(VI) на свойства хромовых покрытий. По мнению авторов, при развитом гидродинамическом режиме гидроабразивное воздействие частиц, вернее их агломератов, сравнимых размерами с толщиной «катодной пленки» должно приводить к неизменной активации катода и ускорению массопереноса реакционноспособных частиц к поверхности.

В этой связи интересным видится применение в качестве добавок к растворам Cr(VI), в первую очередь, гидрофильных частиц, имеющих сродство к «катодной пленке», гидрофилизующей растущую поверхность хрома. По аналогии с процессами нанесения композиционных электрохимических покрытий из растворов Cr(III) в качестве добавки были выбраны нанодисперсные частицы SiO<sub>2</sub>, которые из данных растворов позволяют получать высоконаполненные композиционные хромовые покрытия [1].

Добавки наночастиц SiO<sub>2</sub> в количестве 1...15 г/л вводили в стандартный электролит хромирования: CrO<sub>3</sub> - 200...250 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2,0...2,5 г/л. Получение хромовых покрытий проводили при температуре 50°C в диапазоне катодных плотностей токов 40...100 А/дм<sup>2</sup>.

Отмечено, что в этих условиях формируются более мелкокристаллические покрытия с более сглаженной морфологией поверхности и меньшим количеством микротрещин. При этом при больших содержаниях в электролите добавки наночастиц в покрытиях, вероятно в поверхностных слоях, фиксируется до 1,0 масс.% SiO<sub>2</sub>.

### **Литература**

1. *Polyakov N. A.* // Russian Journal of Electrochemistry. - 2016. - Vol. 52, no. 9. - P. 858–872.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

### **СЕКЦИЯ 3**

#### **Защита металлов и обработка поверхности**

УДК 620.193:621.892

## **АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИЕЙ В ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД<sup>1</sup>**

**Л.Е. Цыганкова<sup>1</sup>, Р.К. Вагапов<sup>2</sup>, А.Е. Абрамов<sup>1</sup>, Т.В. Семенюк<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33;*

<sup>2</sup>*ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Россия, 142717, Московская область, г.о. Ленинский, п.  
Развилка, ул. Газовиков, зд. 15, стр. 1;  
e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)*

Антикоррозионная защита стали Ст3 изучена в средах, имитирующих пластовые воды нефтегазовых месторождений, МВ1 и МВ2 состава:

МВ1, г/л: NaCl – 30, CH<sub>3</sub>COOH - 0,25;

МВ2, г/л: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–1,4703, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – 21,1974, MgCl<sub>2</sub> – 1,6393, NaCl – 73,1014, CH<sub>3</sub>COOH – 0,25.

В них вводились сероводород (400 мг/л) и оксид углерода (IV) (1 избыточная атмосфера). Использована ингибирующая композиция, представляющая собой раствор продуктов реакции полиаминов с карбоновыми кислотами в органическом растворителе, предоставленная для исследования ООО "Газпром ВНИИГАЗ". Исследования проводились методами гравиметрии, потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии.

Скорость коррозии стали в менее минерализованных средах МВ1, в основном, выше, чем в МВ2 как в статических условиях при комнатной температуре и 80°С, так и в перемешиваемых растворах при наличии углеводородной фазы. Защитная эффективность ингибитора в средах МВ1 и МВ2, содержащих H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, при комнатной температуре выше и составляет 86-87%, а при 80° ниже на 10-15% по сравнению со средами с H<sub>2</sub>S. В присутствии 10% дизельного топлива в динамических условиях защитный эффект ингибитора составляет 96-98% при концентрации 200 мг/л в обоих имитатах пластовых вод. Методами импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации показано, что ингибирующая композиция замедляет катодную парциальную электродную реакцию. Ее влияние обусловлено адсорбцией на металле, определена изотерма адсорбции и рассчитано изменение свободной энергии адсорбции. Величина  $-\Delta G_{\text{адс}}^0$  при температуре 295 К равна 34,2 кДж/моль в МВ1 + H<sub>2</sub>S. Можно полагать, что адсорбция компонентов ингибирующей композиции обусловлена сочетанием физических и химических сил. В присутствии ингибирующей композиции происходит замедление диффузии водорода в сталь в МВ2 более эффективно, чем в МВ1.

---

<sup>1</sup>Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 1024042300021-5-2.4.2;4.1.1).

УДК 544.653 + 620.193.013

## **НЕКОТОРЫЕ ГЕТАРИЛАЦЕТИЛЕНЫ КАК ИНГИБИТОРЫ СОЛЯНОКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ**

**А.Г. Бережная, К. С. Валенцева, В.В. Чернявина**

*Южный федеральный университет  
Россия 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42;  
e-mail: [berezhnaya-aleksandra@mail.ru](mailto:berezhnaya-aleksandra@mail.ru)*

В последнее время перспективным направлением является исследование защитных свойств соединений, имеющих достаточно большой размер, гетероатомы и кратные связи. Наличие двойных или тройных связей в соединении может способствовать формированию полимерной защитной пленки на поверхности металла. К числу таких соединений можно отнести гетарилацетилены. Этот класс органических соединений ограничено изучен в качестве ингибиторов коррозии, отсутствует и анализ возможной связи эффективности с такими расчетными параметрами молекул как энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали, электроотрицательность, дипольный момент, сумма эффективных зарядов гетероатомов, твердость и мягкость [1,2].

Целью данного исследования являлось изучение шести новых производных гетарилацетиленов как ингибиторов коррозии стали в соляной кислоте и сопоставление защитного действия добавок с расчетными характеристиками молекул.

В работе использованы методы: гравиметрический, температурно-кинетический, снятия поляризационных кривых и спектроскопии электрохимического импеданса, а также квантово-химические расчеты параметров молекул. Интервал концентраций органических соединений и температуры составлял 0,01-0,1 ммоль/л и 25÷ 80° С соответственно.

Гравиметрическим методом показано, что эффективность исследованных соединений в исследованном интервале концентраций при температуре 25° С составляет 50-93%. При повышении температуры до 60 С защитное действие соединений составляет 16-63%. Все соединения являются ингибиторами смешанного типа с преимущественным влиянием на анодное растворение стали. Установлено, что исследованные гетарилацетилены блокируют часть поверхности стали, степень заполнения поверхности составляет 23-48% и увеличивают величину эффективной энергии активации процесса коррозии на 15-40 кДж/моль. Установлено, что адсорбция исследованных гетарилацетиленов описывается изотермой Лэнгмюра, а свободная энергия адсорбции части соединений меньше – 40кДж/моль, что свидетельствует о химическом взаимодействии адсорбата с адсорбентом.

Показана удовлетворительная корреляция защитного действия исследованных гетарилацетиленов с дипольным моментом, энергией низшей свободной молекулярной орбиталью и твердостью.

### **Литература**

1. Luz Mari a Rodri guez-Valdez, W. Villamisar, M. Casales, J.G. Gonza 'lez-Rodriguez, Alberto Marti 'nez-Villafan ñe, L. Martinez, Daniel Glossman-Mitnik //Corrosion Science. - 2006. V.48.- P. 4053.
2. H. Rahmani, F.El-Hajjaji, A.El Hallaoui, M.Taleb, Z.Rais, M.El Azzouzi, B. Labriti, K. Ismaly Alaoui and B. Hammouti //Int. J. Corros. Scale Inhib.- 2018, 7, no 4,- P.509.

УДК 620.19

## **ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING**

**Alec Groysman**

*Chemical Engineering Department, Technion (Israeli Institute of Technology), Haifa, Israel  
Honor President of the Israeli Association of Chemical Engineers and Chemists;  
e-mail: [alecgroysman@gmail.com](mailto:alecgroysman@gmail.com)*

The work aims to analyze how artificial intelligence enters corrosion science and engineering. Corrosion management includes 15 activities, including corrosion control, monitoring, knowledge transfer, documentation ... and prediction of the physicochemical behaviour of metallic equipment. Prediction, or the creation of corrosion models, is one of the most important issues in corrosion science and engineering. Probably, this problem is like the forecast of weather, the life expectancy of individuals, spreading COVID-19, history, politics, economy, stock exchange behaviour, inventions and discoveries in science and engineering, etc.

Corroded metal – environment systems belong to chaotic ones like weather; small changes in the initial conditions lead to drastic changes in the results. Our lives are an ongoing demonstration of this principle.

An important trait of chaotic systems is unpredictability. Because we can never know all the initial conditions of a complex metal – environment system in sufficient detail, we cannot hope to predict the ultimate fate of this system. Even slight errors in measuring the state of a system will be amplified dramatically, rendering any prediction useless. Therefore, we can forecast weather behavior only for a short (3-5 days) period, but accurate long-range weather prediction will always remain impossible.

Literature is full of corrosion models developed, especially during the last three years (2021 – 2023). This hasty growth occurred due to pervasive Artificial Intelligence (AI) methods. The term is applied to systems endowed with the intellectual processes characteristic of humans, such as the ability to reason, discover meaning, solve problems, generalize, perceive, and learn from experience.

Among the different AI techniques, namely, machine learning, pattern recognition, and deep learning have recently acquired considerable attention in corrosion engineering. AI techniques allow the detection of degradation, improve modeling of materials durability, and assist decision-making by analysis of large sets of degradation data, historical corrosion big data, and finally forecasting of service life. Analysis of the situation with examples, limitations and challenges of the forecast of corrosion behavior of metallic equipment and constructions is given.

УДК 544.653 + 620.193.013

## **КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА(III)<sup>1</sup>**

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

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [avdeevavdeev@mail.ru](mailto:avdeevavdeev@mail.ru)*

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М HCl, 1 М HCl + 1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих соли Fe(III), в условиях потока агрессивной среды. В исследуемых системах коррозия стали протекает в результате ее реакции с раствором кислоты и солью Fe(III). Окислительная способность этой среды, характеризуемая редокс потенциалом пары Fe(III)/Fe(II) ( $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ ), во многом определяется ее анионным составом. Анионы кислотных остатков коррозионной среды связывают катионы Fe(III) в комплексные соединения, снижая их окислительную способность, в сравнении с гидратированными катионами. Самое низкое значение  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$  наблюдается в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, самое высокое – в растворе HCl, что является результатом более эффективного связывания Fe(III) в комплексные соединения фосфат анионами в сравнении с хлорид анионами. Анализ влияния конвекции среды на электродные реакции низкоуглеродистой стали позволил выявить некоторые их особенности. В обсуждаемых средах на стали реализуются парциальные реакции анодной ионизации железа, катодного восстановления H<sup>+</sup> и катионов Fe(III). Две первых реакции характеризуются кинетическим контролем, а последняя диффузионным. Ускоряющее действие катионов Fe(III) на коррозию стали в изучаемых средах преимущественно обусловлено восстановлением Fe(III). Связывание катионов Fe(III) в комплексные соединения с анионами коррозионной среды меняет значение их коэффициента диффузии ( $D_{\text{Fe(III)}}$ ). Величина  $D_{\text{Fe(III)}}$  максимальна в растворе HCl и минимальна в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Скорость парциальной катодной реакции восстановления Fe(III) определяется значением  $D_{\text{Fe(III)}}$ . В результате, ускоряющее действие Fe(III) на катодную реакцию и, как следствие, общую коррозию стали наиболее существенно в растворе HCl, а наименее в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в исследуемых средах, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в хорошем соответствии с результатами исследования парциальных электродных реакций. Отмечено ускоряющее действие солей Fe(III) на коррозию стали в растворах изучаемых кислот. В этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока среды описывается линейным уравнением  $k = k_{\text{st}} + \lambda w^{1/2}$ , где  $k_{\text{st}}$  – скорость коррозии стали в статической среде,  $w$  – частота вращения пропеллерной мешалки, создающей поток среды,  $\lambda$  – эмпирический коэффициент.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет средств Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках НИОКТР (2022-2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

УДК 532.64

## SUPERHYDROPHOBICITY AND -PHILICITY: WHY THE DROP SIZE MATTERS

**Vigdorowitsch M.**

Mousson GmbH, Germany 60594, Frankfurt am Main, Zum Gottschalkhof 8;  
e-mail: [mv016@yahoo.com](mailto:mv016@yahoo.com)

[Super-]hydrophobic and -hydrophilic wetting behaviour is generally accepted to be associated with certain magnitudes of wetting angles (possibly, taking hysteresis into account) and/or sliding angle (if applicable) [1]. However, the drop size (or, consequently, mass) has to matter as well (Fig. 1) [2] according to the *cotangent formula*

$$\cot \theta_1 / \cot \theta_2 \approx (R_1/R_2)^{1/2} \text{ or } \cot \theta_1 / \cot \theta_2 \approx (V_1/V_2)^{1/6} \quad (1)$$

where  $\theta$  is apparent contact angle (hereinafter ACA),  $R$  and  $V$  are drop linear size and volume, respectively, indices enumerate connatural drops of different size.

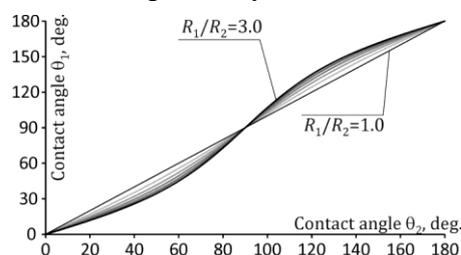


Fig. 1. Growth of ACA depending on drop size for  $1 \leq R_1/R_2 \leq 3$ , according to Eq. (1).

equal to  $1/6$ , its value obtained in the experiment, appeared to constitute 0.178 what is *ca.* 4.5%

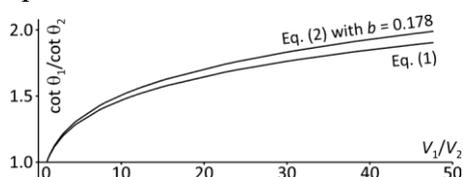


Fig. 2. Cotangent formula check with Eq. (2) according to [3].

What Eq. (1) shows in practise was first checked in [3] on the samples of steel St3 whose surface had been superhydrophobically coated in the Lab of surface forces at Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Moscow). Bidistilled water sessile drops in a statistically significant number were pinned, resulting upon statistical processing to what is shown in Fig. 2 where power  $b$  is defined according to equation

$$\cot \theta_1 / \cot \theta_2 \approx (V_1/V_2)^b \quad (2)$$

As far is in the framework of the theory,  $b$  has to be greater. Thus, as Eq. (1) is the solution of a well-known non-linear differential equation [2] describing the drop shape, in the zero-th approximation, the true correction of the next approximation order to solution (1) would likely lead to somehow bigger effective powers of both  $R_1/R_2$  and  $V_1/V_2$  in Eq. (1). In terms of ACAs, such a correction would likely remain within the experimental error.

The general conclusion to be drawn is that the drop size is an essential parameter in judgements about hydrophobicity and -philicity, besides those referred to above, and measurements of ACAs are to be performed for drops whose size is typical for natural or technological processes to be controlled or interpreted in applied sciences on the basis of new knowledge.

### References

1. Parvate S., Dixit P., Chattopadhyay S. Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment. // Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 124. No. 8. P.1323-1360.
2. Vigdorowitsch M. *et al.* Beyond the Wenzel and Cassie–Baxter world: Mathematical insight into contact angles. // Mathematical Methods in the Applied Sciences. 2022. V. 45. No. 17. P. 11479-11497.
3. Vigdorowitsch M. *et al.* Sessile drops pinned on a horizontal superhydrophobic coating of steel. The cotangent formula. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2024. V. 13. No. 2. P. 930–934.

УДК 544.653 + 620.193.013

## **ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

**Капустин Ю.И.<sup>1</sup>, Ковалев А.О.<sup>1</sup>, Йе Вин<sup>1</sup>, Ратников А.К.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

<sup>2</sup> ИИЭОС РАН, Россия 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д.28, стр. 1;

e-mail: [kui54@mail.ru](mailto:kui54@mail.ru)

Проблема защиты металлов и сплавов от коррозии занимает особое место в химической промышленности. Наиболее распространенным способом является нанесение защитных покрытий, например, из лакокрасочных материалов (ЛКМ). Основой любого ЛКМ является плёнкообразователь. В качестве сырья для плёнкообразователей могут использоваться нефтеполимерные смолы (НПС) – продукты полимеризации жидких отходов пиролиза [1]. Модификация кремнийорганическими соединениями часто используются для придания различным органическим субстратам новых свойств.

В данной работе исследовалась возможность модификации ароматической нефтеполимерной смолы (С9) с помощью реакций радикального гидротииолирования для использования модифицированных смол в качестве защитных покрытий на алюминиевых сплавах.

Для анализа химического строения исходных и полученных соединений, а также контроля степени завершенности реакции были использованы следующие методы: ЯМР <sup>1</sup>H, инфракрасная Фурье-спектроскопия, гель-проникающая хроматография. Для оценки защитной способности покрытий использовали метод капли по ГОСТу 9.302-88 (проба Акимова)/

Защитная способность покрытий на основе модифицированных НПС оценивалась в сравнении с образцом, покрытым немодифицированной НПС и контрольным образцом без органических покрытий (табл.1).

Таблица 1.

Сплав	Время до появления черной окраски, с
Д16	26
АМг-6	9
АК12ч	32
С8 на Д16	318
С8 на АМг-6	236
С8 на АК12ч	302
С8 модифицированный на Д16	727
С8 модифицированный на АМг-6	491
С8 модифицированный на АК12ч	680

### **Литература**

1. Мухина Т.Н., Барабанова Н.Л., Бабаиш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. Москва: Химия, 1987.

УДК 620.197.3

## **ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ<sup>1</sup>**

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

*ИФХЭ РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)*

Эффективным и технологически простым способом защиты металлических изделий является их пассивация, которая достигается не только за счет образования стабильной оксидной пленки, но и благодаря адсорбции органических ингибиторов коррозии (ОИК) [1, 2]. К таким ОИК относятся, например, высшие карбоновые и алкилфосфоновые кислоты и их соли, триалкоксисиланы, которые благодаря дифильной структуре молекул обладают высокой поверхностной активностью и способностью к самоорганизации в адсорбционном слое.

В настоящей работе обсуждается возможности защиты ряда алюминиевых сплавов (Д16, АД31, АМг3, АМг6) от атмосферной коррозии тонкими пленками ОИК. При этом возможны два принципиально разных способа. В одном из них поверхность алюминиевых сплавов остаётся гидрофильной, но обладает высокой противокоррозионной стойкостью. Во втором случае возможна гидрофобизация или даже супергидрофобизация (СГФ) поверхности, придающая повышенную коррозионную устойчивость. Приведены примеры гидрофобизации поверхности алюминиевых сплавов даже из водных растворов и отмечается важность хемосорбции пассиватора, например олеилсаркозината натрия (ОсН). Показана возможность повышения устойчивости гидрофобного состояния поверхности алюминиевого сплава АМг6 и пассивного состояния при обработке водным раствором ОсН с добавлением в него аминоэтиламинопропилтриметоксисилана. Последующая за ней промывка водой повышает гидрофобные свойства поверхности сплава, т.е. контактный угол ( $\Theta_c$ ) возрастает до  $105^\circ$ . Рассмотрены варианты получения СГФ антикоррозионных покрытий на алюминии и его сплавах, при предварительном формировании микронаноструктурной шероховатости и последующей её модификации соединениями с низкой поверхностной энергией (стеариновая и октадецилфосфоновая кислоты). Важно отметить, что благодаря простоте получения таких защитных слоев, они могут быть очень перспективным и эффективным методом защиты от коррозии, поскольку ОИК могут прочно хемосорбироваться на поверхности, формируя тонкие защитные слои.

### **Литература**

1. *Kuznetsov Yu.I. and Red'kina G.V.* Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // *Coatings*. 2022. Vol. 12. 149.
2. *Telegdi J.* Formation of self-assembled anticorrosion films on different metals // *Materials*. 2020. Vol. 13. 5089.

---

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

УДК 544.653 + 620.193.013

## **КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ МЕДИКО – ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИЗ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ**

**Виноградова С.С., Юсупова А.А.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Россия 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68;  
e-mail: [vsvet2000@mail.ru](mailto:vsvet2000@mail.ru)*

Поиск и разработка путей повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов на основе железа с добавлением легирующих компонентов, таких как хром, никель, титан, молибден в настоящее время являются актуальной проблемой медико – инструментальной промышленности, т.к. их область применения ограничена склонностью к питтинговой коррозии, что приводит к преждевременному выходу инструментов из строя [1].

Разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификация поверхности и низкотемпературное плазменное азотированием, который усиливает диффузию азота и повышает в два раза коррозионную стойкость сталей [2]. Установлены режимы электрохимической модификации с использованием частоты пульсирующего поляризующего тока, соответствующих диапазону частот области пограничного растворения, в условиях длительной поляризации, повышающие коррозионную стойкость исследуемых сталей. Определены режимы плазмохимической модификации, повышающие коррозионную стойкость исследуемых сталей. Показано, что плазменное азотирование поверхности нержавеющей стали одновременно повышает износостойкость поверхности и коррозионную стойкость при максимальной температуре обработки не выше 450°C.

Актуальность разработки подобного способа модификации подтверждается высокой конкурентоспособностью изделий из нержавеющей стали с улучшенными коррозионными свойствами. Изучены закономерности изменения свойств поверхностного слоя нержавеющей сталей. С этой целью проведен комплекс исследований, включающий микроспектральный и рентгеноструктурные анализы. Определены основные факторы, регламентирующие изменение функциональных свойств поверхности, и на их основании предложены новые технологические процессы обработки, позволяющие увеличить срок службы, долговечность и качество изделий медицинского назначения. Выполнен комплекс экспериментальных и теоретических работ по созданию новых, выбору и совершенствованию существующих процессов плазмохимической модификации поверхностных слоев с применением ВЧИ-разряда при пониженном давлении. теоретически обоснованы, проверены экспериментально и созданы основные положения рациональной технологии электрохимической модификации поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием для обработки медицинских инструментов.

### **Литература**

1. *Добровская, Н.А.* Современное состояние развития медико-инструментальной промышленности // Евразийский юридический журнал. – 2019. – № 3(130). – С. 429-432.
2. *Виноградова С.С., Шаехов М.Ф., Денисов А.Е.* Комбинированный метод модификации поверхности нержавеющей сталей // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 67-74.

УДК 620.197.3

## УЛУЧШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

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

*ИФХЭ РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [kudelina99.99@mail.ru](mailto:kudelina99.99@mail.ru)*

Супергидрофобные (СГФ) покрытия способны защищать алюминиевые сплавы от атмосферной коррозии. Однако низкая коррозионная стойкость СГФ слоев в агрессивных средах ограничивает их практическое применение [1]. Ингибиторы коррозии (ИК) используются в качестве самостоятельных средств защиты, а также для повышения антикоррозионных свойств покрытий на алюминиевых сплавах. Перспективными являются ИК на основе соединений редкоземельных металлов [2].

Ранее нами был предложен комбинированный метод защиты от коррозии алюминиевых сплавов, позволяющий эффективно препятствовать возникновению коррозии и сохранению защитных свойств СГФ пленок стеариновой кислоты на длительный период времени [3, 4].

Целью настоящей работы является исследование возможности применения комбинированного метода защиты алюминиевых сплавов Д16 и АМгЗ, основанного на использовании СГФ покрытия октадецилфосфоновой кислоты (ОДФК) и добавок ИК в водных растворах 0,05 и 0,5 М NaCl.

Электрохимическими измерениями и коррозионными испытаниями в 0,05 и 0,5 М NaCl было изучено взаимовлияние СГФ покрытия ОДФК и ИК (неорганических (AlCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) и органических (олеат натрия (ОлН), аскорбиновая кислота (АК)), были рассчитаны значения параметра взаимовлияния  $\chi^{KM}$ , свидетельствующего о синергизме или антагонизме действия ИК и СГФ покрытия.

Совместная защита сплава Д16 СГФ покрытием и внесением в хлоридных растворов органических ИК оказывается малоэффективной. Напротив, добавки неорганических ИК позволяют существенно повысить устойчивость СГФ слоев в хлоридном растворе и эффективно препятствовать коррозии образцов. По увеличению степени защиты неорганические ИК можно расположить в ряд: AlCl<sub>3</sub> < CeCl<sub>3</sub> < Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> < Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

### **Литература**

1. *Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E.* Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: a review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 250. P. 132–157.
2. *Harvey T. G.* Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review // *Corros. Eng. Sci. Techn.* 2013. Vol. 48. No 4. P. 248–269.
3. *Semiletov A.M., Kudelina A.A., Kuznetsov Yu.I.* New prospects in the application of superhydrophobic coatings and corrosion inhibitors // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2022. Vol. 11. P. 1388–1400.
4. *Semiletov A.M., Kudelina A.A., Kuznetsov Yu.I.* A superhydrophobic coating and corrosion inhibitors as a combined method for the protection of aluminum alloys in chloride solutions // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2023. Vol. 12. P. 1348–1362.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Проекта РФФ № 23-23-00431 «Комбинированная защита металлов и сплавов в водных растворах супергидрофобными покрытиями и ингибиторами коррозии».

УДК 620.197.3

## ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ВОЛЬФРАМА КАТАМИНОМ АБ<sup>1</sup>

**Тюньков А.В., Душик В.В.**

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [tyunkovt@mail.ru](mailto:tyunkovt@mail.ru)

Применение защитных покрытий является одной из наиболее эффективных мер защиты металлов от коррозии. Они могут применяться как индивидуально, так и совместно с другими антикоррозионными мероприятиями, кроме того, они могут защищать от комплексного разрушающего воздействия окружающей среды, например сочетание коррозионных и механических факторов. Такие параметры эксплуатации имеют многие ответственные узлы агрегатов химического и нефтегазового комплекса. Метод химического газофазного осаждения также активно развивается в последнее время и пригоден для нанесения равномерных покрытий на детали сложной формы, кроме того, позволяет наносить твердые беспористые антикоррозионные покрытия на основе тугоплавких систем, в том числе вольфрам-углерод. Покрытия системы вольфрам-углерод имеют высокую износостойкость и антикоррозионную способность в кислых средах, в том числе в растворах серной, азотной, соляной кислот и сероводорода. Скорость коррозии вольфрама и покрытий на его основе не превышает 15 мкм/год в этих средах. Проблема покрытий на основе вольфрама в том, что они обладают низкой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, что затрудняет их длительное хранение и транспортировку до места использования.

Одной из перспективных мер противокоррозионной защиты является применение ингибиторов коррозии. Однако, анализ литературы показал, что ингибиторы коррозии вольфрама не изучены в достаточной степени. Известен ингибитор коррозии хлорид бензетония, показавший свою эффективность на вольфраме, который представляет собой частичное аммонийное основание (ЧАС). Более распространенным ЧАС является катамин АБ.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение эффективности катамина АБ как ингибитора коррозии вольфрама в нейтральных водных средах.



Рис. 1. Торможение анодной реакции растворения вольфрама в присутствии катамина АБ различной концентрации

концентрация не превышает 0,005 масс. %, что отражается в снижении максимального значения анодного тока (рис. 1).

В работе представлены результаты исследований электрохимического поведения вольфрама в кислых, нейтральных и щелочных средах. Показано, что для нейтральных сред характерен активный режим коррозионного растворения. Были изучены особенности электрохимического поведения вольфрама в водном растворе NaCl в присутствии катамина АБ различной концентрации. Показано, что катамин АБ подавляет анодную реакцию растворения вольфрама, при этом установлено, что его эффективная

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №122011300078-1)

УДК 620.197

## **МЕТОД УСКОРЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

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

*Всероссийский научно – исследовательский институт использования  
техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве,  
Россия. 392022, Россия, город Тамбов Переулок Ново-Рубежный 28;  
e-mail: [dorokhov.andryusha@mail.ru](mailto:dorokhov.andryusha@mail.ru)*

Ускоренные коррозионные испытания защитной способности покрытий включают методы электрохимической оценки. Рассмотрев стандартизованные методы таких испытаний, в соответствии с ГОСТ [1-2] был обнаружен ряд недостатков. Методы испытаний дают больше качественную оценку защитной способности исследуемого материала и не могут быть применены в случае испытаний покрытий из одного материала, но с разным числом нанесенных слоев. Также рекомендованное оборудование к этим методикам очень громоздкое и дорогое [4-5].

Отсутствие подходящей методики испытаний послужило основанием для проведения поисковых исследований. Проводились эксперименты по изучению токопроводимости двухслойного лакокрасочного покрытия из грунт-эмали Полиуретол, нанесенного на стальную пластину, в условиях воздействия концентрированного водного раствора минерального удобрения - борофоски. К поверхности лакокрасочного покрытия с помощью герметика Автосил приклеили пластиковый стакан без дна, залили в него раствор борофоски и ввели электрод из нержавеющей стали. Вторым электродом служила стальная пластина, изолированная от раствора покрытием из грунт-эмали.

Для определения силы тока в микроамперах к обоим электродам последовательно подключали мультиметр MAS-838. Полученный результат, свидетельствующий о прохождении слабого тока через поры покрытия под токопроводящим раствором, был использован при разработке специального прибора для слаботочных измерений проводимости лакокрасочных покрытий при безопасном напряжении до 14 В.

### **Литература:**

1. ГОСТ 9.509-89 ЕСЗКС. Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения защитной способности. М.: Издательство стандартов, 1990. 20 с.
2. ГОСТ 9.083-78 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах. М.: Издательство стандартов, 1989. 56 с.
3. Прибор-Стандарт. Измерительное оборудование. Мост Р-5021. [Электронный ресурс]. URL: [https://priborstandart.ru/catalog/elektroizmeritelnye\\_pribory/mosty\\_potentsiometry/mosty\\_r3009\\_r333\\_shch402\\_i\\_dr/most\\_r5021/](https://priborstandart.ru/catalog/elektroizmeritelnye_pribory/mosty_potentsiometry/mosty_r3009_r333_shch402_i_dr/most_r5021/) (дата обращения 26.10.2024).
4. Лиц-Маркет. Измерительное оборудование для лицензирования, аттестации и сертификации. Мегаомметр Мегеон-13126. [Электронный ресурс]. URL: <https://getlic.ru/katalog-oborudovaniya/megaometry/megaometr-megeon-13125> (дата обращения 26.10.2024).

УДК 544.653.23

## САМООКРАШИВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДВУХЭТАПНОЙ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВА АД31

**Гришин П.Н., Ракоч А.Г., Монахова Е.П.**

*НИТУ МИСИС, Россия 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4;*

*e-mail: [grishin.p2014@yandex.ru](mailto:grishin.p2014@yandex.ru)*

Разработаны модельные представления формирования на поверхности сплава АД31Т1, широко применяемого в строительстве [1], антикоррозионных износостойких плазменно-электролитических покрытий с текстурой гранитной крошки (рис. 1а). В основе этих представлений находится двухэтапная плазменно-электролитическая обработка этого сплава: на первом этапе получают неравномерное по толщине пористое покрытие [2]; на втором этапе происходит закрытие большого количества сквозных пор покрытия с вхождением в него соединений, содержащих кобальт. На этом этапе протекает не только окисление дна пор покрытия, но и плазменно-термохимическая трансформация  $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$  и  $\text{Co}(\text{OH})_3$  до соответствующих оксидов с последующим их взаимодействием. Установлено, что для сохранения текстуры гранитной крошки покрытия процессы плазменно-электролитической обработки (ПЭО) необходимо проводить до отсутствия увеличения размеров образцов и толщины покрытия. При большой длительности проведения ПЭО образцов из сплава АД31Т1 цвет покрытия стремится к черному (рис. 1б). Электрохимические испытания показали высокую антикоррозионную способность покрытий с текстурой гранитной крошки. Покрытия с текстурой гранитной крошки, полученные на образцах из сплава АД31Т1, имеют высокую износостойкость.

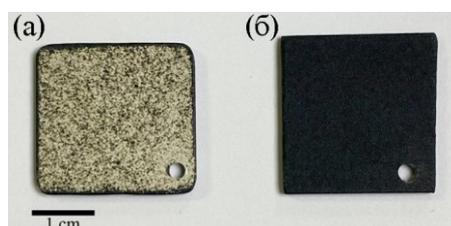


Рис. 1. Внешний вид покрытий, полученных после двухэтапной ПЭО сплава АД31Т1: (а) - длительность второго этапа 30 мин и (б) – 45 мин. при одинаковых заданных условиях проведения ПЭО

### Литература

1. *Sheasby P.G., Pinner R. The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys. Ohio: ASM International, 2001.*
2. *Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. Москва: Старая Басманная, 2012.*

УДК 620.197

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ В АГРЕССИВНЫХ АТМОСФЕРАХ

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

ФГБНУ ВНИИТиН, Россия 392022, г. Тамбов, Ново-рубевский пер. 28;

e-mail: [Knyazeva27@mail.ru](mailto:Knyazeva27@mail.ru)

В настоящее время множество различных металлоконструкций эксплуатируются в естественной атмосфере, подвергаясь воздействию атмосферной коррозии, что приводит к большим экономическим потерям. В зависимости от воздействия факторов атмосферной коррозии, коррозионные процессы будут протекать с различной скоростью. Чтобы противостоять атмосферной коррозии используют различные методы для замедления ее процессов. Одним из перспективных и развивающихся в последние десятилетия является метод гидрофобизации поверхности.

Целью данной работы является изучение коррозионной стойкости гидрофобных покрытий на меди в атмосфере, содержащей стимуляторы коррозии при 100% относительной влажности воздуха.

Для получения гидрофобных покрытий на медной поверхности использовали потенциостатическую методику [1].

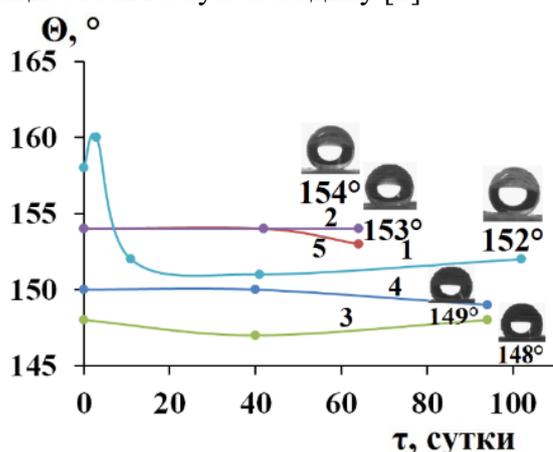


Рис. 1. Изменение во времени краевого угла смачивания СГФ покрытия меди миристатом никеля при экспозиции в атмосфере со 100%-ой влажностью воздуха (1) и в присутствии стимуляторов коррозии (2-5):  
2 – H<sub>2</sub>S + NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>, 3 – H<sub>2</sub>S + NH<sub>3</sub>,  
4 – NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>, 5 – H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>

Супергидрофобное (СГФ) покрытие медной пластины миристатом никеля характеризуется исходным  $\theta = 159^\circ$  (рис.1, кривая 1), и обеспечивает высокую защиту подложки в течение 100 дней в условиях 100%-ой влажности и 60 дней в присутствии во влажной атмосфере стимуляторов коррозии H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> попарно и одновременно всех трех. Коррозионные потери при этом отсутствовали, краевой угол уменьшился на 2-3°. О деградации СГФ покрытия в процессе экспозиции в агрессивной среде можно судить по изменению величины краевого угла смачивания, поскольку она определяется структурой и состоянием поверхностного слоя.

### Литература

1. Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Шель Н.В., Дорохова А.Н., Курьято Н.А. Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом // Практика противокоррозионной защиты. 2021. Т. 26. № 1. С. 7-16.

УДК 620.193

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК12М2**

**Катенда Д.П., Ракоч А.Г., Монахова Е.П.**

*НИТУ МИСИС, Россия 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, корп. 1;  
e-mail: [danielcatenda21@gmail.com](mailto:danielcatenda21@gmail.com)*

Из сплава АК12М2 методом литья под давлением [1,2] получают различные корпусные детали сложной формы, в частности секции отопительных радиаторов. Учитывая, что в тепловых сетях Минэнерго в соответствии с Правилами технической эксплуатации рН водного раствора должен находиться в интервале 8,3–9,5, а максимальная температура 90 °С, исследовали коррозионное и электрохимическое поведение этого сплава при различных концентрациях растворенного кислорода (от 8,6 до 0,0 ppm) в растворах при указанных внешних условиях.

Установлено, что с уменьшением концентрации кислорода в щелочных водных растворах происходит значительное смещение стационарных потенциалов к отрицательным значениям как при комнатной температуре, так и при 90 °С. Последнее указывает на значительное торможение катодного процесса, протекающего с кислородной деполяризацией. При комнатной температуре и содержании растворенного кислорода 8,6 ppm, а также при температуре 90 °С при содержании кислорода 0,04 ppm и 8,6 ppm первоначально происходит предпочтительное растворение алюминия, приводящее к обогащению поверхностного слоя сплава кремнием. Последующее его растворение приводит к электролизу анионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  и образованию композиционной пленки на основе Si и  $\text{SiO}_2$ . Следует отметить, что при 8,6 ppm одновременно с образованием несплошной композиционной пленки на обнаженных участках происходит саморазрушение интерметаллидов, что инициирует зарождение ямок и выделение меди и железа, которые являются эффективными катодами, приводящими к образованию язв. При комнатной температуре и 0,04 ppm  $\text{O}_2$  происходит образование светло-серой пленки на основе аморфного  $\text{SiO}_2$ , и скорость коррозии сплава является ничтожно малой. Однако при полном обескислороживании слабощелочных растворов коррозия сплава АК12М2 протекает с образованием пленки, толщина которой значительно увеличивается с увеличением температуры до 90 °С. Следовательно, практически полное удаление растворенного кислорода в слабощелочных водных растворах приводит к значительной коррозии сплава АК12М2, протекающей с водородной деполяризацией. Данная пленка также является композиционной, состоящей из Si и  $\text{SiO}_2$ . При этом коррозия протекает с образованием  $\text{Al}^+$  и выделением пузырьков  $\text{H}_2$  не только вследствие катодного процесса, но и восстановления воды при переходе  $\text{Al}^+$  в  $\text{Al}^{3+}$  [3].

Таким образом, рационально поддерживать концентрацию растворенного кислорода в слабощелочных водных растворах на уровне 0,04 ppm, при которой сплав АК12М2 находится в пассивном состоянии, что обеспечивает длительное функционирование радиаторов отопления, изготовленных из этого сплава.

### **Литература**

1. Kaufman J.G., Rooy L.E. Aluminum alloy castings: properties, processes and applications. Materials Park: ASM International, 2004.
2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. Москва: Изд. дом МИСиС, 2005.
3. Revie R.W., Uhlig H.H. Corrosion and corrosion control. A John Wiley & Sons Inc. Publication: Copyright, 2008.

УДК 620.197.3

## ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД ПРОСРОЧЕННЫМ ЛЕКАРСТВЕННЫМ ПРЕПАРАТОМ

Курьято В.А.<sup>1</sup>, Курьято Н.А.<sup>2</sup>, Айдемирова Ф.А.<sup>1</sup>, Байшева У.В.<sup>1</sup>

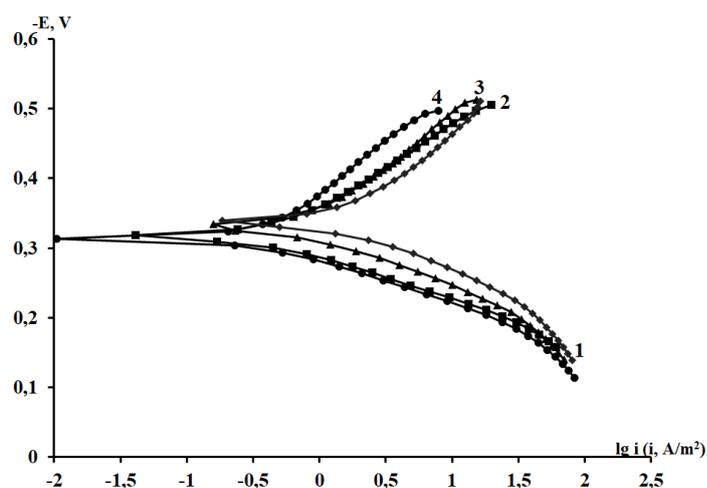
<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Россия, 392000, г. Тамбов, Интернациональная, д. 33;

<sup>2</sup> ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, 392022, г. Тамбов, пер. Ново-Рубежный, д. 28;  
e-mail: [ulya.mandarinka@yandex.ru](mailto:ulya.mandarinka@yandex.ru)

Применение ингибиторов коррозии является одним из наиболее экономичных и эффективных способов защиты от коррозии промышленных объектов. С этой целью в настоящий момент актуально применение безопасных ингибиторов коррозии, в частности фармацевтических препаратов с истекшим сроком годности, поскольку они могут являться альтернативой другим видам ингибиторов из-за их биоразлагаемости, доступности, а также низкой токсичности. Большинство лекарственных препаратов были синтезированы из органических веществ и часто имеют в своем составе необходимые функциональные группы.

Целью нашей работы является изучение ингибирующей эффективности Омепразола против коррозии углеродистой стали.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые, полученные в исследуемом растворе в отсутствие и в присутствии ингибитора, а в табл. 1 рассчитанные на их



основе кинетические параметры. Из рисунка следует, что Омепразол вызывает торможение обеих парциальных электродных реакций, увеличивающееся с ростом его концентрации, что приводит к увеличению защитной эффективности (табл. 1). Потенциал коррозии в ингибированных растворах смещен в сторону менее отрицательных значений, что говорит о преобладающем торможении анодного процесса.

**Рисунок 1.** Поляризационные кривые в растворе NACE + 400 мг/л H<sub>2</sub>S в отсутствие (1) и в присутствии Омепразола, мг/л: 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40.

**Таблица 1.** Кинетические параметры

С <sub>инг.</sub> , мг/л	-E <sub>корр.</sub> , В	i <sub>корр.</sub> , А/м <sup>2</sup>	b <sub>а</sub> , В	b <sub>к</sub> , В	Z, %
Фон	0,34	0,76	0,060	0,110	-
10	0,32	0,28	0,060	0,110	63
20	0,33	0,27	0,060	0,110	65
40	0,31	0,15	0,060	0,150	80

Таким образом, можно сделать выводы о возможности применения Омепразола с истекшим сроком годности в качестве ингибиторов коррозии металлов в сероводородной среде.

УДК 544.653 + 620.193.013

## ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНОВ ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

**Чернявская В.В., Бережная А.Г.**

*Южный федеральный университет  
Россия 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42;  
e-mail: [valera\\_chern03@mail.ru](mailto:valera_chern03@mail.ru)*

Производные изохинолинов исследуются как ингибиторы кислотной коррозии [1].

В данной работе методами гравиметрии, снятия поляризационных кривых и импедансной спектроскопии изучено защитное действие новых производных изохинолинов: 1-(2-бромфенил)-2-(9,10-диметокси-13-(7-нитробензол[с][1,2,5]оксадиазол-4-ил)-5,8-дигидро-6Н-[1,3]диоксоло[4,5-*g*])изохинолин[3,2-*a*]изохинолин-8-ил)этан-1 (I), 1-(3-бромфенил)-2-(9,10-диметокси-13-(7-нитробензол[с][1,2,5]оксадиазол-4-ил)-5,8-дигидро-6Н-[1,3]диоксоло[4,5-*g*])изохинолин[3,2-*a*]изохинолин-8-ил)этан-1 (II), 1-(2-аминофенил)-2-(9,10-диметокси-13-(7-нитробензол[с][1,2,5]оксадиазол-4-ил)-5,8-дигидро-6Н-[1,3]диоксоло[4,5-*g*])изохинолин[3,2-*a*]изохинолин-8-ил)этан-1 (III), 2-(9,10-диметокси-13-(7-нитробензол[с][1,2,5]оксадиазол-4-ил)-5,8-дигидро-6Н-[1,3]диоксоло[4,5-*g*])изохинолин[3,2-*a*]изохинолин-8-ил)-1-(пиридин-3-ил)этан-1 (IV), 2-(9,10-диметокси-13-(7-нитробензол[с][1,2,5]оксадиазол-4-ил)-5,8-дигидро-6Н-[1,3]диоксоло[4,5-*g*])изохинолин[3,2-*a*]изохинолин-8-ил)-1(3-гидроксифенил)этан-1 (V).

Некоторые характеристики коррозионного процесса стали в 1 М растворе соляной кислоты в присутствии изученных добавок представлены в таблице.

Таблица. Эффективные энергии активации процесса коррозии, степень защиты и степень заполнения поверхности при  $C_{\text{инг}}=0,1$  ммоль/л

Параметр	Значение параметра для растворов с ингибиторами					
	I	II	III	IV	V	0
$E_a$ , кДж/моль	98,58	89,09	105,75	83,87	79,1	86,93
$Z$ , %	95,59	95,25	91,33	97,19	96,72	-
$\theta$ , %	90,9	85,5	90,1	82,9	86,8	-

Из полученных данных видно, что при температуре 25° С исследованные соединения обеспечивают защиту стали (Ст3) на 91,3÷97,2 %. При повышении температуры эффективность производных изохинолинов снижается, при 80° С она составляет 80÷94 %. Большая часть исследованных ингибиторов повышает эффективную энергию активации коррозии. Степень заполнения ингибитором поверхности стали ниже, чем степень защиты, табл. Это свидетельствует об активационно-блокировочном механизме действия добавок.

Изученные производные изохинолинов являются ингибиторами смешанного типа, оказывают тормозящее влияние и на выделение водорода, и на растворение стали. Они практически не меняют тафелев коэффициент анодной реакции, но увеличивают поляризуемость катодного процесса. Защитное действие исследованных соединений находится в хорошем соответствии с расчетными параметрами молекул.

### Литература

1. M.E. Said, H. Allal, B. Mezhoud, M. Bouchouit, A. Chibani and A. Bouraiou //Int. J. Corros. Scale Inhib.- 2023, 12, no. 2. - P. 679.

УДК 621.793.3

## ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В ВОЛЬФРАМЕ<sup>1</sup>

**Шапоренков А.А., Душик В.В., Рубан Е.А.**

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [shpr24@mail.ru](mailto:shpr24@mail.ru)

Низкотемпературный метод химического осаждения из газовой смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана позволяет получать покрытия системы W-C широкого диапазона концентраций углерода и различного фазового состава:  $\alpha W$ ,  $\alpha W+W_2C$ ,  $W_2C$ ,  $W_2C+WC_{1-x}$  и  $WC_{1-x}$ . Процесс можно проводить при температурах свыше 300 °С, однако оптимальный температурный интервал - 500-600 °С. Данный метод лег в основу подхода к синтезу метастабильных фаз вольфрама, который был опробован в настоящей работе. Процесс осаждения проводили в проточном реакторе с горячей стенкой при температурах 500-600 °С. С целью формирования различных фазовых составов в работе регулировали соотношение расходов газозаменных реагентов и общее давление. Были получены слои следующих фазовых составов:  $\alpha W$ ,  $\alpha W+W_2C$ ,  $\beta W$ ,  $\alpha W+\beta W$ . Все полученные композиции с  $\alpha W$  содержат существенно больше углерода, чем это предсказывается диаграммой фазового равновесия W-C (определено методом сжигания на анализаторе углерода и серы Leco CS-600): содержание углерода может достигать 3% (ат.), причем большая его часть содержится в неравновесном твердом растворе углерода в вольфраме. Фаза  $\beta W$  при ее осаждении из газовой фазы также стабилизируется углеродом, однако его содержание в ней существенно выше и достигает 22-25%. Впервые была получена смесь  $\alpha W+\beta W$  и определены условия формирования этой композиции (рис.1).

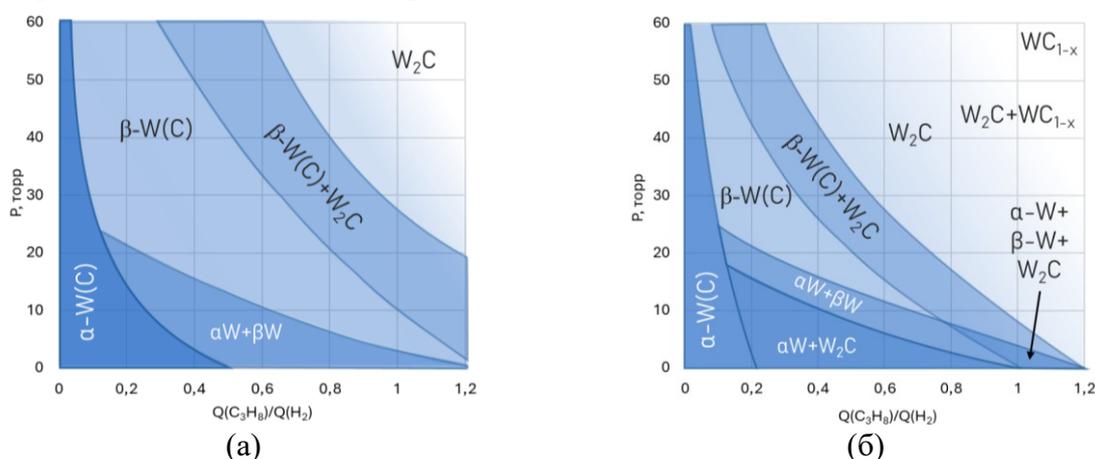


Рис. 1. Условия формирования различных фазовых состояний при синтезе твердых слоев системы W-C при температурах: а) 500 °С; б) 600 °С

В работе также представлены результаты изучения коррозионной стойкости и трибомеханических характеристик покрытий. Слои на основе  $\alpha W$  продемонстрировали более высокую износостойкость и антикоррозионную способность в кислых, нейтральных и щелочных модельных водных растворах по сравнению с покрытиями  $\beta W$ , что объясняется напряженным состоянием покрытий.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №122011300078-1)

УДК 620.197.2; 621.794.61

## **ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Колесникова А.В., Абрашов А.А., Баранова В.А., Лактюшина Д.П., Григорян Н.С.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [anila-2014@mail.ru](mailto:anila-2014@mail.ru)*

Наиболее распространенным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий до настоящего времени остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, которые весьма токсичны и канцерогенны.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии оцинкованной стали в литературе описаны соли редкоземельных металлов (РЗМ), которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк.

Настоящая работа посвящена бесхроматным защитным конверсионным покрытиям на основе редкоземельных металлов для гальванически оцинкованной стали. Разработаны растворы, содержащие три слоеобразующих катиона РЗМ, исследованы физико-химические и механические свойства формирующихся в них защитных покрытий на цинке – альтернативы экологически опасным хроматным покрытиям [1].

Установлено, что добавление третьего слоеобразующего катиона РЗМ ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и лимонной кислоты) в конвертирующий раствор приводит к увеличению защитной способности, стойкости к истиранию, морозо- и термостойкости формирующихся покрытий, а также к большей их однородности по внешнему виду и равномерности по толщине по сравнению с покрытиями, формируемыми в ранее разработанных растворах [1,2], содержащих один или два слоеобразующих катиона. Покрытия устойчивы к перепадам температур, они выдерживают многократные циклические испытания при высоких ( $120^\circ\text{C}$ ) и низких ( $-30^\circ\text{C}$ ) температурах без ухудшения защитных характеристик.

Установлено, что по защитной способности разработанные покрытия приближаются к радужным хроматным покрытиям несмотря на то, что их толщина (180-230 нм), примерно в 4 раза меньше, чем у хроматных покрытий.

Следует отметить, что помимо катионов редкоземельных металлов в пассивирующем растворе находится пероксид водорода и лимонная кислота, которая является стабилизатором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , уменьшая степень его диссоциации. Введение лимонной кислоты позволяет увеличить устойчивость раствора пассивации в 5 раз. Помимо увеличения периода разложения пероксида водорода, лимонная кислота включается в покрытия в виде цитрат-ионов, способствуя получению равномерных защитных покрытий.

### **Литература**

1. *Abrashov A.A., Sundukova A.V., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Khazanov N.A., Chudnova T.A., Zheludkova E.A.* Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022. V. 11. No. 4. P. 1749-1762.
2. *Абрашов А.А., Григорян Н.С., Кондратьева Н.Д., Желудкова Е.А., Мирошников В.С., Мазурова Д.В.* Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана // *Химическая безопасность*. 2020. Т.4. №2. С. 198-211.

УДК 006.82

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПОСОБНОСТИ К САМОЗАЛЕЧИВАНИЮ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Сереброва А.С., Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Аснис Н.А., Чуднова Т.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [zheludkova.e.a@muctr.ru](mailto:zheludkova.e.a@muctr.ru)*

Самовосстанавливающиеся материалы в настоящее время составляют предмет одной из самых исследуемых областей материаловедения. Самыми известными конверсионными покрытиями, у которых установлено наличие данной способности являются хроматные. Механизм процесса и его проявления у конверсионных покрытий существенно отличаются от полимерных материалов, чья способность к восстановлению формы широко изучена. В российском и зарубежном законодательстве отсутствует стандартизированная методика определения способности тонких пассивирующих покрытий к самозалечиванию, и каждый автор предлагает свою методику и интерпретирует полученные экспериментальные данные по-своему.

Сотрудниками кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии разработана методика, по которой установили способность церий-лантаносодержащих покрытий на поверхности оцинкованной стали к самозалечиванию [1].

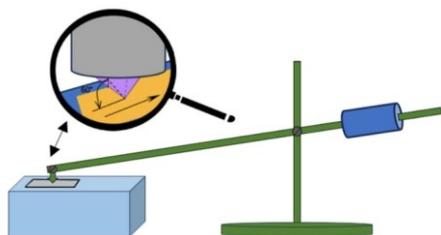


Рис. Схема установки для нанесения царапины

На установке, позволяющей регулировать угол между гранью алмазного индентора и поверхностью образца, а также силу давления индентора на поверхность плоских образцов с пассивирующими покрытиями, наносили царапины фиксированной и воспроизводимой ширины и глубины.

Затем образцы с нанесенными царапинами погружали в 0,003 М раствор NaCl на 24 ч при комнатной температуре. После чего их промывали и сушили при температуре 50-60 °С в течение 20 мин. Осуществляли регистрацию внешнего вида и количественного элементного состава на сканирующем электронном микроскопе с применением спектрометра с аналитическим Si-детектором рентгеновских лучей. Регистрировали ширину и глубину одного и того же участка царапины до и после ускоренных коррозионных испытаний на оптическом 3D профилометре. Способность к самозалечиванию считается установленной, если на поверхности царапин продукты коррозии металла-основы отсутствуют, внешний вид практически не изменяется, а содержание элементов покрытия на поверхности дефекта увеличивается.

Способность к самовосстановлению также оценивали с помощью поляризационных измерений в процессе самозалечивания. При наличии самозалечивания ток коррозии должен возрасти после нанесения царапин, нарушающих сплошность барьерной пленки и снижаться до первоначальных значений после 24 ч ускоренных испытаний на самозалечивание.

Ожидается, что данная методика будет универсальна и применима к различным конверсионным покрытиям.

### Литература

1. *Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S. et al. Passivation of galvanized steel in a solution based on cerium and lanthanum compounds // the International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2024. Vol. 13 (2). p. 776-789.*

УДК 620.197.3

## КАМЕРНАЯ ЗАЩИТА СТАЛИ

Караулова А.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [karau111@yandex.ru](mailto:karau111@yandex.ru)*

Парофазная обработка металлоизделий является одним из эффективных методов временной противокоррозионной защиты. Такой способ защиты подразумевает использование летучих (ЛИК) [1–2] или камерных (КИН) [3–4] ингибиторов.

Камерная обработка (КО) осуществляется в герметично закрытой камере при повышенных температурах в парах малолетучих при обычных условиях соединений.

Эффективным КИН стали является смесь октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) [5]. Оптимальные условия обработки данным смесевым ингибитором: 1 час, 120°C.

Коррозионными и электрохимическими методами исследовано влияние соотношения ОДА и БТА, а также способ их введения (раздельное и введение в виде гомогенизированной смеси) смеси и на защитные свойства КИН. Также оценено взаимное влияние компонентов ингибитора.

Набольшим защитным последствием характеризовался ингибитор, компоненты которого находятся в равном массовом отношении.

При внесении компонентов в камеру в виде гомогенизированной смеси, проявляется антагонизм защитного ОДА и БТА, который связан в основном с взаимодействием компонентов в навеске ингибитора. Таким образом, предпочтительнее раздельное внесение компонентов в камеру.

### Литература

1. *Andreev N.N. and Yu.I. Kuznetsov Yu.I.* Progress in the Fundamental of Volatile Inhibitors of Atmospheric Corrosion of Metals, in: Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. Houston: NACE International, 2004, 3, P. II-1-18
2. *Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Кузнецов Ю.И. и Лучкин А.Ю.* Пат. 2649354 РФ, Способ защиты металлов от атмосферной коррозии, 02.04.2018.
3. *Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S.*, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018, 2, С. 203–212.
4. *Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S.*, Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018, 4, С. 657–672.
5. *Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P., Kasatkin V.E., Vesely S.S., Andreev N.N. and Kuznetsov Yu.I.* Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors // Materials. 2021. 14. №23, 7181.

УДК 620.193

## ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ И ИНГИБИТОРА АМДОР ИК-2 НА УГЛЕКИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В МОДЕЛЬНОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ САМОТЛОРСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Бернацкий П. Н.

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,  
Россия, 392000, г. Тамбов, Интернациональная, д. 33;  
e-mail: [pasha-bern@yandex.ru](mailto:pasha-bern@yandex.ru)

Углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) является естественным компонентом воздуха, содержание его в атмосфере невелико и составляет приблизительно 0,04 %. При этом он является коррозионно- агрессивной микропримесью воздуха [1]. При этом оксид углерода (IV) может выступать в роли эффективного катодного деполяризатора и стимулятора атмосферной коррозии металлов и сплавов [2].

Наличие в коррозионной среде карбоновых кислот приводит к стимулированию углекислотной коррозии, что приводит к значительным потерям при добыче и транспортировке нефти [3]. Одним из наиболее эффективных способов торможения разрушения металлического оборудования является использование ингибиторов коррозии.

С целью оценки влияния наличия одной избыточной атмосферы углекислого газа и ингибитора АМДОР ИК-2 на защитное действие по отношению к стали Ст3 в присутствии уксусной и муравьиной кислот были проделаны соответствующие гравиметрические измерения. Результаты этих исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние ингибитора АМДОР ИК-2 и различной концентрации уксусной и муравьиной кислот на скорость углекислотной коррозии в среде М1 на стали Ст3 в водной среде; продолжительность испытаний 10 суток.

Концентрация уксусной и муравьиной кислот, мг/л	Концентрация АМДОР ИК-2, мг/л	$K_{cp} \times 10^3$ , г/(м <sup>2</sup> час)	Z, %
-	100	88,2	29
	200	69,1	44
50+10	100	68,3	72
	200	42,7	83
100+10	100	28,3	89
	200	22,4	91

Из приведённых результатов в таблице 1 видно, что защитная эффективность ингибитора в отсутствие исследуемых кислот и при наличии 1 избыточной атмосферы  $\text{CO}_2$  незначительна и составляет 29% при наличии 100 мг/л АМДОР ИК-2 и 44% при наличии 200 мг/л ингибитора. Повышение концентрации уксусной кислоты в системе систематически понижает скорость коррозии и повышает защитную эффективность исследуемого ингибитора. Наибольший защитный эффект наблюдается при наличии в системе 100 мг/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10 мг/л  $\text{HCOOH}$  и составляет соответственно 93 и 94%. Очевидно, это связано с синергетическим действием вводимых уксусной и муравьиной кислот и ингибитора на его антикоррозионную эффективность.

### Литература

1. Маркин, А.Н. Низамов Р.Э.  $\text{CO}_2$  – коррозия нефтепромыслового оборудования – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ» 2003. – 188 С.
2. Ткачева В.Э., Бриков А.В., Лунин Д.А., Маркин А.Н. Локальная  $\text{CO}_2$ -коррозия нефтепромыслового оборудования. Уфа: БашНИПИнефть, 2021.–168 с.
3. В.И. Вигдорovich, Л.Г. Князева, Л.Е. Цыганкова. // Коррозия: материалы, защита. - 2019. - № 2. - С. 26-30.

УДК 544.169

## О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Плотникова М.Д., Щербань М.Г., Шеин А.Б., Шуров С.Н.

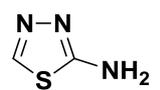
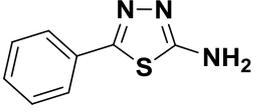
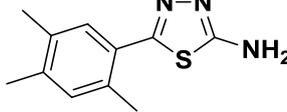
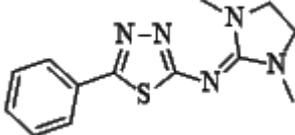
ПГНИУ, Россия 614000, г. Пермь, ул. Букирева, д.15;

e-mail: [plotnikova-md@mail.ru](mailto:plotnikova-md@mail.ru)

Многие органические соединения, содержащие гетероатомы O, N и S способны замедлить коррозию металла в кислых средах. Однако большой интерес на сегодняшний день представляют соединения, содержащие в молекуле атом серы. К таким соединениям относятся тиолы, тиосульфокислоты, тиофены, серосодержащие триазолы [1]. Эти соединения могут проявлять более сильное ингибирующее действие по сравнению с азотосодержащими соединениями, адсорбируясь на поверхности металла.

В работе в качестве объектов исследования приведен ряд производных тиадиазола (табл.).

Таблица. Объекты исследования

			
2-амино-1,3,4-тиадиазол	2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол	2-амино-5-(2,4,5-триметилфенил)-1,3,4-тиадиазол	N-(1,3-диметилимидазолидин-2-илиден)-5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амин

Согласно квантово-химическим расчетам, выполненным с использованием базиса 6-311G(d) по методу теории функционала плотности с функционалом PBE0 с полной оптимизацией геометрии молекулы, с учетом гидратации молекул и ионов по сольватационной модели DPCM, протонирование молекул данного ряда осуществляется по атомам азота, входящим в цикл [2], преимущественно по N<sup>3</sup>. Так энергия гидратированной молекулы 2-амино-1,3,4-тиадиазола составила -640,0985 а.е. При протонировании энергия молекулы уменьшается, причем в случае протонирования по N<sup>3</sup> в большей степени, чем по амино-группе, и составляет -640,5429 и -640,5177 а.е. При введении электрондонорных заместителей (в данном ряду это фенил и триметилфенил) происходит рост защитного действия согласно гравиметрическим данным на Ст3 в 5 М растворе HCl: 16% - 2-амино-1,3,4-тиадиазол, 41% - 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазола и 80% - 2-амино-5-(2,4,5-триметилфенил)-1,3,4-тиадиазола при концентрации 0,5 ммоль/л. При усложнении структуры и дальнейшем модифицировании по аминогруппе происходит уменьшение защитного действия ингибитора (Z = 25%) из-за стерических ограничений, вызванных геометрией молекулы.

### Литература

1. Liu F.; Chen, L. // Journal of Molecular Liquids. 2023. V 390. 122904.
2. Пономарев Д. А., Шеин А.Б., Шуров С.Н. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2019. № 4. С. 41-44.

УДК 620.197.3

## **ХВОЙНЫЕ ЭКСТРАКТЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ**

**Мишуров В.И.**

*ФГАОУ ВО ЮФУ, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42;*

*ФГБОУ ВО ДГТУ, Россия, 344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1;*

*e-mail: [vimishurov@gmail.com](mailto:vimishurov@gmail.com)*

Ингибиторная защита металлов от коррозии успешно применяется в различных отраслях промышленности. В качестве довольно дешевых и эффективных ингибирующих добавок могут выступать отходы химических производств [1] или продукты переработки растительного сырья [2].

Широкий интерес для исследования в качестве экологичных ингибиторов коррозии представляют различные экстракты отходов растительного происхождения [3, 4]. Значительное число работ посвящено получению и исследованию экстрактов из разных частей растений, произрастающих в экваториальном и тропическом климате. В некоторых случаях растительные отходы накапливаются в результате работы специфических региональных производств или при проведении масштабных праздничных мероприятий, в последнем случае накопление растительного сырья имеет сезонный характер. В отечественной исследовательской практике уделено довольно мало внимания подобным исследованиям, хотя проблема накопления растительных отходов в Российской Федерации также имеет место быть. В частности, после проведения масштабных новогодних и рождественских празднеств на свалках накапливаются остатки хвойных деревьев.

Кора и хвоя деревьев сосновых и еловых пород содержит дубильные компоненты, ранее в составе полученных экстрактов было установлено наличие полифенолов [5], которые могут выступать в качестве основных антикоррозионных компонентов. Экстракты получали с использованием в качестве растворителей-экстрагентов ацетона, изопропанола и водного раствора этанола. В сернокислых растворах данные экстракты обладают достаточно высоким защитным эффектом. Во всех случаях при введении в агрессивную среду добавки фенолов более 100 мг/л удалось достичь степени защиты стали вплоть до 98-99 %, эффект сохраняется при увеличении температуры до 40 °С.

При замене кислоты на соляную защитный эффект добавок не превышает 90 % при комнатных условиях и заметным образом снижается с ростом температуры, что очевидно вызвано более высоким конкурентным действием частиц-активаторов.

Во всех случаях лучшие и более стабильные защитные свойства наблюдаются для экстрактов на основе изопропанола, по всей видимости данный спирт может вступать в синергетическое взаимодействие с экстрагируемыми компонентами, тем самым улучшая их защитные функции.

### **Литература**

1. *Н.А. Белоусова, В.П. Григорьев, Е.В. Плеханова, С.П. Шпанько // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 8. С. 13-17.*
2. *В.И. Мишуров, Е.Н. Шубина, В.А. Клушин, А.А. Чижикова, В.П. Каширова, А.Г. Бережная // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 5. С. 585-589.*
3. *S. Bilgiç // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. Vol. 10. № 1. P. 145-175.*
4. *S. Bilgiç // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2022. Vol. 1. № 1. P. 1-42.*
5. *В.И. Мишуров, А.С. Кулакова // Молодой исследователь Дона. 2022. № 2 (35). С. 24-27.*

УДК 620.193

## **ПОДБОР ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВОДНЫХ ГРУНТОВОК ПО МЕТАЛЛУ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ<sup>1</sup>**

**Урядникова М.Н., Родионова Л.Д., Курьято В.А., Семенюк Т.В., Абрамов А.Е.**

*ТГУ имени Г.Р. Державина, Россия 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д.33;  
e-mail: [mn\\_uryadnikova@mail.ru](mailto:mn_uryadnikova@mail.ru)*

Водные грунтовки по металлу на основе стирол-акриловых дисперсий обладают высокой эластичностью, водоотталкивающими свойствами, долго сохраняют цвет, выдерживают интенсивное УФ-излучение, а также экологичны и пожаробезопасны [1-2]. Для придания им высоких антикоррозионных свойств в стандартные рецептуры таких составов необходимо дополнительно вводить ингибиторы коррозии

В качестве ингибиторов коррозии были исследованы: нитрит натрия, бензотриазол, бензоат натрия, цистеин. Рецепт грунтовки по металлу на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1 разработана АО «ПИГМЕНТ».

Грунтовку наносили с помощью кисти в два слоя на обе стороны пластинки из стали марки Ст3 по ГОСТ 16523. Сушку каждого слоя проводили при температуре 55 – 60 °С в течение 20 минут. Окрашенные образцы помещали на 2/3 высоты в дистиллированную воду и 3%-ный раствор NaCl и выдерживали в течение 48 часов. Поляризационные кривые были получены с использованием электрохимического измерительного комплекса фирмы Solartron. При снятии поляризационных кривых поляризация проведена из катодной области в анодную со скоростью развертки – 0,66 мВ/сек. Время экспозиции электрода в растворе - 15 мин.

После выдержки металлических образцов в течение 48 часов в дистиллированной воде и 3% растворе NaCl установлено, что в солевом растворе в присутствии всех исследованных ингибиторов на образцах наблюдались коррозионные поражения. В дистиллированной воде коррозией оказались не затронуты только образцы, покрытые грунтовкой, содержащей в качестве ингибитора коррозии бензоат натрия.

При этом анализ поляризационных кривых показывает, что защитные эффекты свыше 90% наблюдаются в присутствии не только бензоата натрия, но и цистеина и бензотриазола. Причем для последнего  $Z$  составляет 96%. Во всех случаях наблюдается смещение потенциала коррозии в анодную область и повышение значения  $b_a$ , что свидетельствует о торможении процесса ионизации металла.

Таким образом, исследуемые вещества являются перспективными антикоррозионными добавками для изготовления грунтовок на основе стирол-акриловых дисперсий.

### **Литература**

1. *Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмаилов А.Р.* Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2018. № 1. С. 6-9.
2. *Казакова Е.Е., Скороходова О.Н.* Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. Москва: Пэйнт-Медиа, 2003.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках реализации программы развития Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина "Приоритет-2030". Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина

УДК 620.198

## АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

**Л.Д. Родионова, Л.Е. Цыганкова**

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,  
Россия, 392000, г. Тамбов, Интернациональная, д. 33;

e-mail: [lrodionova@tsutmb.ru](mailto:lrodionova@tsutmb.ru)

В научной литературе предлагаются много численные способы получения электрохимическим путем супергидрофобных металлических покрытий на металлических субстратах, обладающих многофункциональными свойствами. Основные условия получения таких покрытий - создание многомодальной шероховатости и нанесение на поверхность гидрофобных агентов с низкой поверхностной энергией. В качестве таковых часто используются карбоновые кислоты с длинным углеводородным радикалом.

Целью данной работы является изучение антикоррозионной эффективности супергидрофобного покрытия, полученного на углеродистой стали Ст3 методом электроосаждения.

Пластина стали Ст3 размером 30x40x1 мм выступала катодом. Перед осаждением пластину шлифовали и выдерживали в растворе соляной кислоты (13 г/л) в течение 1 мин. Электроосаждение никеля проводили из раствора: 200 г/л NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+30 г/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+30 г/л KCl при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup> в течении 7 мин с перемешиванием раствора магнитной мешалкой при 65°C. Далее образцы выдерживались в 0,1М этанольном растворе миристиновой кислоты в течение 1 часа при комнатной температуре и в муфельной печи при 60°C в течение 2 час. Краевой угол составил 154±1°.

Для оценки антикоррозионных свойств СГФП использовались методы: гравиметрический, снятие поляризационных кривых, спектроскопия электрохимического импеданса.

Таблица 1. Скорость коррозии стали и защитный эффект СГФП в средах 50 г/л NaCl и NACE, насыщенных CO<sub>2</sub> (1 изб. атм.), в газовой (числитель) и жидкой (знаменатель) фазах в течение 10 суток (240 час.)

Среда	Образец	K, г/(м <sup>2</sup> час)	Z, %
50 г/л NaCl+CO <sub>2</sub>	Сталь	0,0515 / 0,131	-
	Сталь с СГФП	0,0004 / 0,0379	99/ 71
NACE+CO <sub>2</sub>	Сталь	0,0832 / 0,143	-
	Сталь с СГФП	0,0014 / 0,0442	98 / 69

По данным поляризационных кривых, измеренных в растворе 50 г/л NaCl через 15 мин после погружения и далее через каждые сутки в течение 168 часов без извлечения из раствора, СГФП проявляет защитный эффект Z 98% через 15 мин и 71% через 168 ч. Таким образом, СГФП на основе никеля проявляет достаточно высокий защитный эффект при недельной выдержке в хлоридной среде с периодической поляризацией в анодном и катодном направлениях. По результатам импедансных исследований увеличение времени выдержки образца в растворе до 144 ч приводит к уменьшению диаметра годографа, что говорит об увеличении скорости коррозии, что особенно заметно при увеличении времени от 15 мин до 24 ч. Дальнейшее пребывание электрода в среде приводит к некоторому увеличению диаметра годографа. На основе полученных данных эквивалентной схемы были рассчитаны величины поляризационного сопротивления R<sub>p</sub> и защитного эффекта Z. Z сохраняется более 80% на протяжении всего времени выдержки и удовлетворительно согласуется с данными поляризационных измерений.

УДК 620.193.013

## ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ Ст3 В ОТСУТСТВИЕ И ПРИ НАЛИЧИИ ИНГИБИТОРА

**Комаров И.В., Клевцов В.В., Таныгина Е.Д.**

ФГБОУ ВО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина  
Россия, 392000, г. Тамбов, Интернациональная, д. 33;  
e-mail [tanhe@mail.ru](mailto:tanhe@mail.ru)

Цель работы - изучение подземной коррозии стали Ст3 в различных типах почв, исследование защитного действия ингибитора коррозии имидазолинового ряда для защиты стали. В течение 14 суток при комнатной температуре проведены коррозионные испытания стали Ст3 в водных вытяжках (ВВ) из почв Тамбовской области или 0,5 М растворе хлорида натрия – раствор сравнения. Его выбор обусловлен коррозионной активностью Cl<sup>-</sup> и отсутствием в растворе органических компонентов почв. ВВ готовили по ГОСТ 26483-85. Коррозионные испытания проведены на образцах стали Ст3 в течение 14 суток (336 часов) при комнатной температуре. Потенциодинамические поляризационные измерения проводили с шагом потенциала 0,66 мВ (комнатная температура, естественная аэрация в трехэлектродной ячейке) (потенциостат РС-Pro). Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитаны по н.в.ш. Рабочий электрод - Ст3. Z ингибитора вычисляли по формуле:

$Z = [(i_0 - i_1) / i_0] \cdot 100 \%$ , где  $i_0$  и  $i_1$  – соответственно плотность тока при потенциале коррозии в отсутствие и при наличии 200 мг/л ингибитора соответственно.

Отбор проб почв проведен в октябре 2023 г в Сосновском и Никифоровском районах Тамбовской области.

Суглинок (с.Сосновка)	Суглинок (с.Юрловка)	Почва серая лесная (с.Сосновка)	Песок кварцевый (с.Сосновка)	Песок (с.Юрловка)	Чернозем (с.Юрловка)
					

Анализ почв проведен в лаборатории ФГБУ Агрохимической службы «Тамбовской».

Таблица - Кинетические параметры коррозии Ст3, в числителе в отсутствие / в знаменателе - 200 мг/л ингибитора в ВВ. Цифры в индексе параметров в рядах соответствует таковой коррозионных сред в таблице.

№	Водная вытяжка	-E <sub>корр</sub> , В	i <sub>корр</sub> , А/м <sup>2</sup>	b <sub>а</sub> , В	b <sub>к</sub> , В	Z, %
1	Песок кварцевый (Сосновка)	0,53/0,34	0,23/0,12	0,069/0,171	0,053/0,147	47
2	Почва серая лесная (Сосновка)	0,55/0,46	0,24/0,23	0,093/0,146	0,056/0,060	0
3	Суглинок (Сосновка)	0,46/0,43	0,26/0,11	0,091/0,478	0,111/0,420	57
4	Песок (Юрловка)А/Б	0,50/0,42	0,12/0,14	0,056/0,084	0,075/0,084	Z<0
5	Суглинок (Юрловка) А/Б	0,53/0,42	0,35/0,17	0,092/0,141	0,075/0,078	50
6	Чернозем (Юрловка) А/Б	0,43/0,41	0,12/0,18	0,053/0,102	0,132/0,085	55
7	0,5 М раствор NaCl	0,49/0,47	0,41/0,17	0,088/0,080	0,054/0,060	58

Сопоставлены скорости коррозии  $\gamma$  по данным коррозионных испытаний, Z ингибитора при потенциале коррозии из поляризационных потенциодинамических измерений и содержание органического вещества (C) в почвенных водных вытяжках.

$$C_4 < C_5 < C_3 < C_2 < C_1 < C_6 \quad (1)$$

$$\gamma_2 < \gamma_1 < \gamma_7 < \gamma_3 < \gamma_5 < \gamma_6 < \gamma_4 \quad (2)$$

$$Z_4 < Z_2 < Z_1 < Z_5 < Z_6 < Z_3 < Z_7 \quad (3)$$

Ряды 1 – 3 не обнаруживают корреляции между собой. Ингибитор и органические вещества почв не являются синергетиками при подавлении коррозии Ст3.

УДК 667.6

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЩЕЛОЧНОГО СИЛИКАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОГО ЦИНК-СИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ**

**Глазов П.М., Василенко О.А., Апанович Н.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [pglazov97@mail.ru](mailto:pglazov97@mail.ru)*

Проведена оценка химической стойкости щелочного силикатного связующего для антикоррозионного цинк-силикатного покрытия в щелочной (5%), кислотной (5%) и нейтральной соляной (5%) средах при полном погружении образцов в течение 24 ч.

Исследуемые образцы: Щелочное силикатное связующее на калиевом гидроксиде, которое изготовлено на основе китайского (Xysil 200) и бельгийского (Evonic Degussa 200) оксида кремния.



Рис. 1. Образцы связующего после проведения испытаний. 1А – щелочная среда, 2А – нейтральная соляная среда, 3А – кислотная среда

3. В нейтральной соляной и кислотной среде наблюдается разрушение силиката и образование продуктов коррозии на подложке для китайского и бельгийского связующего.

4. На бельгийских и китайских образцах не наблюдается процесса разрушения силиката в щелочной среде. При визуальном осмотре отсутствует нарушение сплошности силикатного связующего.

5. Текущие составы силикатного связующего не имеют химической стойкости в кислотной и нейтральной соляной средах и требуют дальнейшей модификации.

### **Литература**

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. - СПб.: Стройиздат СПб, 1996. - 216 с.
2. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. - СПб.: Ленинград, 1938. - 368 с.

### **Выводы:**

1. Из-за деформации образцов происходит неравномерное распределение силиката. В местах натекания большого объема силиката при его отверждении происходит растрескивание. Это явление характерно для китайского и бельгийского связующего.

2. В местах равномерного нанесения силикатного связующего на основе китайского оксида кремния (Xysil 200) визуально определяются дефекты в виде растрескивания. Для связующего на основе бельгийского оксида кремния (Evonic Degussa 200) такие дефекты визуально не определяются.

**УДК 620.197.3**

## **ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ГОДНОСТИ ПРОТИВ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

**Курьято В.А., Цыганкова Л.Е.**

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,  
Россия, 392000, г. Тамбов, Интернациональная, д. 33;  
e-mail: [Bryksina\\_98@mail.ru](mailto:Bryksina_98@mail.ru)

Экологически чистые ингибиторы коррозии, известные также как "зеленые" ингибиторы, используются уже на протяжении последнего десятилетия в области ингибирования коррозии. Активно проводятся научные исследования по использованию просроченных лекарственных препаратов в качестве "зеленых" ингибиторов коррозии металлов и сплавов [1]. Эффективность применения лекарственных препаратов заключается в их строении, во многих случаях хорошей растворимостью в воде и некоторыми другими факторами.

Целью данной работы является исследование ингибирующей эффективности ряда лекарственных препаратов с истекшим сроком годности, а именно: Омепразол, Дротаверин и Анаприлин в кислых средах. Данные препараты были изучены методом гравиметрии, время экспозиции 2 и 24 ч. В таблице 1 представлены результаты гравиметрических коррозионных испытаний стальных образцов в исследуемых растворах и величина защитного действия ингибиторов.

Таблица 1. Гравиметрические испытания в 1Н растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl, время экспозиции 2 и 24 часа

Название/C <sub>инг</sub>	24 часа				2 часа			
	К г/(м <sup>2</sup> ·ч)		Z, %		К г/(м <sup>2</sup> ·ч)		Z, %	
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Омепразол</b>	<b>1,65</b>	<b>9,53</b>	-	-	<b>5,62</b>	<b>10,5</b>	-	-
20	0,86	3,99	48	58	3,01	3,72	46	64
40	0,51	1,63	69	83	2,81	3,66	50	65
60	0,48	0,97	71	90	2,43	3,30	57	69
80	0,39	0,68	77	93	2,10	2,48	63	76
<b>Дротаверин</b>	<b>1,65</b>	<b>9,53</b>	-	-	<b>5,62</b>	<b>10,5</b>	-	-
20	0,42	1,21	75	87	2,71	5,13	52	51
40	0,34	1,07	79	89	1,67	4,38	70	58
60	0,33	0,47	80	94	1,55	3,13	72	70
80	0,29	0,46	82	95	1,56	2,86	72	73
<b>Анаприлин</b>	<b>1,65</b>	<b>9,53</b>	-	-	<b>5,62</b>	<b>10,5</b>	-	-
20	1,12	3,66	32	62	2,69	3,88	52	63
40	0,86	1,57	46	84	2,22	2,75	60	74
60	0,63	1,33	62	86	2,11	2,41	63	77
80	0,57	0,76	65	92	1,97	2,34	65	78

Из таблицы можно сделать выводы, о возможности применения лекарственных препаратов с истекшим сроком годности в качестве ингибиторов коррозии металлов.

### **Литература**

1. Tsygankova L.E., Bryksina V.A., Uryadnikov A.A. and Abramov A.E. Protective efficiency of expired drug against acid corrosion of carbon steel // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. Vol. 11 (2). P. 564–576.

УДК 620.193

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ<sup>1</sup>**

**Урядников А.А., Айдемирова Ф.А., Байшева У.В., Урядникова М.Н.**

*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
Россия 392000, г. Тамбов, Интернациональная, д. 33;  
e-mail: [chemisttambov@mail.ru](mailto:chemisttambov@mail.ru)*

В настоящее время активно изучается вопрос применения различных экологически чистых масел и их составляющих для защиты металлоконструкций от коррозионного разрушения [1].

Коррозионные и электрохимические испытания проводились на образцах стали Ст3. Консервационные составы готовили растворением полифункциональных присадок в масле при нагревании. В исследованиях был использован парафин марки «Т» и воск марки «ЗВ-П». Методика коррозионных испытаний не отличалась от общепринятой [2]. Потенциодинамические измерения проводили при комнатной температуре со скоростью развертки 1 мВ/с в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс».

Подсолнечное и рапсовое масла обладают низким защитным действием, равным 12%, и 23% соответственно. При введении при 10 масс. % воска защитный эффект становится равным 78 %. Парафин увеличивает значение  $Z$  до 54 и 68% соответственно. При введении в рапсовое масло 5 и 10 масс. % воска и парафина, наибольшие значения защитного эффекта составляют 96% и 94%.

Нанесение масляных композиций на стальную поверхность вызывает смещение потенциала коррозии в положительную область. Введение воска в антикоррозионную композицию с подсолнечным маслом в концентрации 5 масс. % приводит к резкому облагораживанию металла до потенциала -0,26 В. Дальнейшее увеличение содержания воска до 10 масс. % не изменяет потенциал коррозии. Введение парафина приводит к значениям потенциала -0,23 В и -0,21 В соответственно.

Анализ катодных ветвей поляризационных кривых при проведении электрохимических испытаний на стали позволяет сделать вывод о высокой пористости покрытия. Механизм процесса коррозии под исследуемыми масляными композициями является неизменным, так как минимально изменение наклона катодных и анодных участков поляризационных кривых.

### **Литература**

- 1. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Прохоренков В.Д., Зазуля А.Н.* Научные основы и практика создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработанных нефтяных масел и растительного сырья. Тамбов: Изд-во Першина, 2012. 355 с.
- 2. Knyazeva L.G., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Kuznetsova E.G., Prokhorenkov V.D.* Anticorrosion efficiency of surface protective films of commercial and used synthetic oils on the example of the product MOBIL-1 // Practice of anti-corrosion protection. 2014. No. 2(72). pp. 58-66.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 1024042300021-5-2.4.2;4.1.1). Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина

УДК 678.21.23.67:66.063.6

## **ВЛИЯНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ДОБАВОК НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ В АЭРОЗОЛЬНОЙ УПАКОВКЕ**

**Чижменко М.О., Нестерова А.Г.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [m\\_chizhmenko@mail.ru](mailto:m_chizhmenko@mail.ru)*

Традиционная антикоррозионная добавка нитрит натрия широко применяется для различных типов лакокрасочных материалов, тогда как данные о ее использовании для получения водно-дисперсионных материалов аэрозольного назначения отсутствуют. Цель работы – определить возможность использования нитрита натрия и других антикоррозионных добавок для получения стабильных водных дисперсий в присутствии пропеллентов – обязательных компонентов для водно-дисперсионных аэрозольных материалов [1].

Экспериментальная часть:

В качестве объекта исследования были выбраны три отечественные дисперсии: стирол-акриловая (Акрилан 111, г. Владимир), акриловая (Номасгул 107, г. Дзержинск), полиуретановая (Аквапол 21, г. Владимир).

В работе использовали три доступных на отечественном рынке антикоррозионных добавки: нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ ; М-95 (летучий ингибитор коррозии, состав закрыт), Контур РН (основное вещество - три(2-гидроксиэтил)амин) [2].

На основе дисперсий были приготовлены составы активных частей для загрузки внутрь аэрозольного баллона, ранее испытанные на стабильность под влиянием пропеллентов, с выбранными антикоррозионными добавками в количестве 0,5 и 1 % масс. [3].



Рис. 1. Слева (коррозия) вскрытый баллон с 0,5% Контур РН, справа (без коррозии) – с 0,5% Контур РН+0,5% М-95. Время выдержки 10 мес.

Приготовленные составы были проверены на стабильность визуальным методом и методом центрифугирования. Наиболее стабильные составы были загружены в аэрозольные лакированные баллоны совместно с ранее исследованными пропеллентами: диметиловым эфиром ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) и азотом ( $\text{N}_2$ ) и тестировались в течение 10 месяцев.

В результате проведенной работы выяснили, что нитрит натрия не может быть использован в нашем случае, т.к. ведёт к моментальной коагуляции всех систем. Наилучшие свойства показали антикоррозионные добавки Линкор Контур РН и М-95 в комплексе. Они не влияют на устойчивость систем с полиуретановой дисперсией и эффективно справляются с образованием коррозии внутри баллона (рис. 1).

### **Литература**

1. Хайлен, Вернфрид. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов/ Вернфрид Хайлен; пер. с англ. [А. А. Корда]. - Москва: Пэйнт-Медиа, 2011. - 176 с.:
2. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии /И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
3. Толмачев, И. А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов / И. А. Толмачев, Н. А. Петренко. – М.: Пэйнт-Медиа, 2010. – 106 с.

УДК 620.197.2

## **ЗАЩИТНЫЕ ЦИРКОНИЙ- И ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

**Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Новиков Е.В.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [okshloma@yandex.ru](mailto:okshloma@yandex.ru)*

Благодаря наличию на поверхности 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 наиболее распространенных способов защиты от коррозии алюминиевых сплавов является нанесение лакокрасочных покрытий. Для улучшения прочности сцепления перед окрашиванием наносят адгезионные хроматные покрытия. Однако из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят соединения шестивалентного хрома, законодательства многих государств существенно ограничивают, либо вовсе запрещают применение конверсионных хроматных покрытий. В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на алюминии и его сплавах применяют оксидные золь-гель покрытия [1].

В ходе данной работы проводились экспериментальные исследования по получению цирконий- и церийсодержащих золь-гель покрытий на поверхности алюминиевого сплава АМг6, изучению их физико-химических свойств и возможности применения их в качестве альтернативы хроматным пленкам.

Установлено, что методом вытягивания в 1%-м золе диоксида циркония формируются слои толщиной ~120 нм с защитной способностью по Акимову (ЗСА) 78 с, в 1% золе диоксида церия ~200 нм с ЗСА 46 с. Метод центрифугирования позволяет получать оксидно-циркониевые покрытия толщиной ~100 нм с ЗСА 139 с, оксидно-цериевые 50 нм с ЗСА 26 с.

Испытания на механическую стойкость к истиранию (ASTM F735) показали, что цирконий- и церийсодержащие покрытия, полученные методом центрифугирования, обладают низкой износостойкостью, спустя 3 ч испытаний скорость коррозии возрастает почти в 3 раза. Покрытия, полученные методом вытягивания, сопоставимы по износостойкости с хроматными, после 5 ч испытаний скорость коррозии почти не изменяется.

Также была изучена возможность формирования многослойных золь-гель покрытий. При анализе коррозионных диаграмм многослойных покрытий, сформированных из золь-гелей  $ZrO_2$  и  $CeO_2$ , получено, что с увеличением слоев растет коррозионная стойкость цирконий- и церийсодержащих покрытий.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) образцов сплава АМг6 с исследуемыми покрытиями показали, что время до появления первых очагов коррозии сплава АМг6 ~24 ч, хроматного покрытия ~402 ч, цирконийсодержащего покрытия, нанесенного методом вытягивания в три слоя ~435 ч, церийсодержащего покрытия, полученного методом вытягивания в три слоя ~185 ч.

### **Литература**

1. *Abrashov A.A., Sundukova A.V., Zhilina O.V., Gavrilova N.N., Shloma O.A. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2023. V. 12. № 3. P. 878-887.*

УДК 620.197.3

## **КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ**

**Макарова О.С.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [olga.byvsheva.99@mail.ru](mailto:olga.byvsheva.99@mail.ru)*

Применение ингибиторов широко распространенный способ временной защиты от атмосферной коррозии [1]. На поверхности металлических изделий формируются тонкие адсорбционные пленки, эффективно защищающие от воздействия окружающей среды. Достижения в этой области связаны с использованием летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Перспективен также подход, основанный на применении другого типа парофазных ингибиторов – камерных (КИН) [2-4].

Камерная защита металлов сводится к непродолжительной выдержке металла в парах малолетучих (при нормальных условиях) ингибиторов в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре [2]. Эффективность метода была ранее доказана в работах [3, 4] на стали, меди, латуни и магнии.

В ходе коррозионного скрининга индивидуальных органических ингибиторов показано, что камерная обработка индивидуальными соединениями, а именно 2-этилгексановой и неодакановой кислотами, эффективно тормозит инициирование коррозии цинка и оцинкованной стали.

Комплексом ускоренных коррозионных, электрохимических и физических методов исследованы особенности камерной защиты цинка и оцинкованной стали, а также определены механизмы действия 2-этилгексановой кислоты.

Оптимальные условия (температура и продолжительность) обработки цинка и оцинкованной стали 2-этилгексановой кислотой: 100°C и 1 час. Аналогичны оптимальные условия обработки неодакановой кислотой.

Поверхностные слои, формируемые на цинке и оцинкованной стали при камерной обработке и последующей выдержки его на воздухе пассивируют металл и стабилизируют его пассивное состояние.

При камерной обработке цинка в оптимальных условиях на его поверхности кислота реагирует с металлом и поверхностным оксидом с образованием основной соли  $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-OH$ . После извлечения цинка из камеры и выдержки его на открытом воздухе основная соль дегидратируется и превращается в соединение формулы  $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C_2H_5)-C_4H_9$ , ответственное за защиту металла.

### **Литература**

1. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. - М.: Наука. - 1985. - 279 с.
2. Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Парофазная защита цинка от атмосферной коррозии малолетучими органическими ингибиторами. // Коррозия: материалы, защита. - 2018. - №8. - С. 8-13.
3. Tsvetkova I.V., Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Veselyi S.S., Andreev N.N., Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2021. - V.10. - №1. - С. 107-119.
4. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P., Kasatkin V.E., Vesely S.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors. // Materials. - 2022. - V.15. - №4. - С. 1541.

УДК 620.197.3

## ЗАЩИТА ЦИНКА В ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ АЛКИЛМАЛОНАТАМИ НАТРИЯ

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

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

Изучены адсорбция малоната натрия и его алкилзамещенных на окисленной поверхности Zn в боратном буферном растворе с рН 7,4 и их защитное действие в водном растворе хлорида натрия с концентрацией  $C_{\text{NaCl}} = 0,01$  моль/л. Формирование защитных слоев на Zn связано с адсорбцией анионов солей ингибиторов (ИК) на поверхности Zn, которую изучали эллипсометрическим методом в нейтральном боратном буфере без хлорида. Из измерений эллипсометрического угла ( $-\delta\Delta$ ) от концентрации аниона ИК построены изотермы адсорбции (Рис. 1), которые адекватно описываются уравнением полной изотермы Темкина. Наиболее высокой стандартной свободной энергией адсорбции ( $-\Delta G_{\text{a,max}}^0 = 76,7$  кДж/моль) обладают анионы нонилмалоната натрия, что почти в 2 раза выше, чем для анионов самого малоната (38,7 кДж/моль). Такие высокие величины ( $-\Delta G_{\text{a,max}}^0$ ) свидетельствуют о хемосорбционном взаимодействии этих органических анионов с окисленной поверхностью Zn.

Поляризационные измерения Zn в буферном растворе, содержащем 0,01 моль/л NaCl проводились с добавками 0,002 моль/л замещенных малонатов. Гептил- и особенно нонилмалонат натрия не только сильнее малоната натрия уменьшают токи анодного растворения  $i_a$ , но и повышают протяженность пассивного состояния цинка, увеличивая  $E_{\text{пт}}$ .

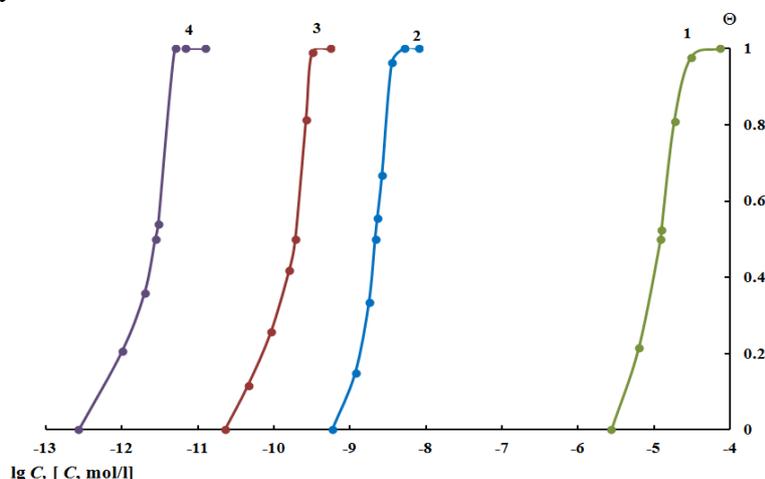


Рис. 1. Зависимость степени заполнения поверхности от  $\lg C$  натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой ( $C_2$ ), 3 – бутилмалоновой ( $C_4$ ), 4 – нонилмалоновой ( $C_9$ ) в боратном буферном растворе рН 7,4 на окисленной поверхности цинка при  $E = 0,2$  В.

ингибитора добавить 1 часть 2-меркаптобензимидазола, то 0,001 моль/л этой композиции увеличивает  $Z$  до 91%. Повышение её  $C_{\text{ин}}$  до 0,004 моль/л обеспечивает полную защиту цинка за весь период испытаний 7 суток.

Защитное действие алкилмалонатов натрия по отношению к Zn оценивалось по результатам коррозионных испытаний в водных хлоридных растворах. Они проводились 7 суток на цинковых пластинах в растворе, содержащем 0,01 моль/л NaCl. Степень защиты от коррозии Zn малонатом натрия при 0,001 моль/л мала  $Z = 17\%$ , а для этилмалоната натрия  $Z = 56\%$ . Однако смесь малоната натрия с этилмалонатом натрия (4:1) при 0,001 моль/л защищает Zn с  $Z = 62\%$ . Однако, если к 9 частям этого бинарного

УДК 620.197

## **ИНГИБИРОВАННЫЕ МОЛИБДАТНЫЕ И ВОЛЬФРАМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГЗ**

**Коновалов А.С.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*e-mail: [osvpkz@outlook.com](mailto:osvpkz@outlook.com)*

Алюминий – популярный конструкционный материал, который применяется в различных отраслях промышленности, включая машиностроение, авиацию, строительство и другие. Однако алюминиевые сплавы, зачастую, не обладают высокими коррозионными свойствами и поэтому нуждаются в дополнительных средствах защиты. Среди наиболее популярных методов защиты от коррозии - использование ингибиторов и нанесение покрытий. Основой для конвертирующих составов химического оксидирования могут служить молибдаты и вольфраматы [1], а в результате взаимодействия получаемых конверсионных покрытий и ингибиторов коррозии можно получить гетерогенные системы с защитными свойствами на уровне традиционных хроматных покрытий [2].

В настоящей работе комплексом коррозионно-электрохимических методов были изучены три кислых (рН 1,9) конвертирующих состава: на основе молибдата натрия, фосфорномолибденовой кислоты и вольфрамата натрия, и их модификации. Было показано, что последующее наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии в большей степени влияет на покрытия, полученные в растворе на основе фосфорномолибденовой кислоты, чем на покрытия, полученные в растворе на основе молибдата и вольфрамата натрия. Такое отличие, по-видимому, связано со структурой и составом исследуемых покрытий. Среди модифицирующих добавок наилучший эффект увеличения защитных свойств демонстрируют силикат натрия и тетраборат натрия.

### **Литература**

1. *Chang-Sheng Liang, Zhong-Fei Lv, Ye-Ling Zhu, Shi-Ai Xu, Hong Wang.* Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings. // Applied Surface Science - 2014 – Vol. 288 – P. 497-502.
2. *Кузенков Ю.А., Коновалов А.С., Графов О.Ю., Лучкин А.Ю.* Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМГЗ и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием. // Коррозия: защита материалов и методы исследований – 2023 – N 2 – С.37-48.

УДК 544.72.023

## **ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АМг6**

**Хафизова А.И., Абрашов А.А., Петрушина А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [khafizovaalsu@yandex.ru](mailto:khafizovaalsu@yandex.ru)*

Известно, что для получения супергидрофобных покрытий необходимо предварительно подготовить поверхность для получения требуемой шероховатости. Для создания необходимой шероховатости поверхности применяют химическое травление, лазерную обработку с последующей обработкой УФ-реагентами.

Известным недостатком супергидрофобных покрытий (СГП), полученных химическим способом, является их низкая износостойкость. В данной работе исследована возможность повышения износостойкости СГП за счет предварительного анодного окисления алюминия и его сплавов [1-3].

Разработан электролит анодирования поверхности алюминиевого сплава АМг6, содержащий 15 масс.%  $H_2SO_4$  и 15 масс.%  $H_3PO_4$ , который позволяет формировать анодные оксидные пленки с требуемым развитым микроструктурированным рельефом [4]. При этом поверхность анодированного алюминия содержит преимущественно поры диаметром 17,7-30,9 нм, удельная площадь которых составляет  $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$ . Последующая гидрофобизация поверхности анодированного алюминия в растворе стеариновой кислоты в количестве 3 г/л приводит к образованию супергидрофобного покрытия с краевым углом смачивания  $168^\circ$ , а угол скатывания  $6^\circ$ .

В процессе работы было установлено, что образцы, которые подвергались анодному окислению, показали лучшую стойкость к истиранию. Такое покрытие теряет свою супергидрофобность через 20 часов истирания, в то время как супергидрофобное покрытие – через 20 минут.

Испытания в камере соляного тумана (5% NaCl) позволили определить, что супергидрофобное покрытие на поверхности анодированного алюминия способно выдерживать до 830 ч до появления первых признаков коррозии основы. В свою очередь необработанный сплав алюминия начинает корродировать уже через 22 ч.

Исследовано влияние состава раствора гидрофобизации на свойства финишного супергидрофобного покрытия. Установлено, что более равномерное СГП получается после гидрофобизации в растворе, содержащем две жирные кислоты. К примеру, раствор, содержащий в своем составе 1,5 г/л стеариновой кислоты и 1,5 г/л олеиновой кислоты позволяет получать достаточно равномерные покрытия с краевым углом смачивания  $167^\circ$ , а раствор, содержащий 0,75 г/л стеариновой кислоты и 2,25 г/л олеиновой кислоты приводит к значительному увеличению краевого угла смачивания поверхности до  $171^\circ$ .

### **Литература**

1. *Abrashov A., Grigoryan N., Korshak Y., Vagramyan T., Grafov O., Mezhev Y. // Metals. 2021. V.11. P. 1718.*
2. *Erbil H.Y. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 2493-2509.*
3. *Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Хафизова А.И., Аснис Н.А., Касатикова А.С., Парфенова В.Д. // Практика противокоррозионной защиты. 2024. Т. 29. № 1. С. 7-19.*
4. *Abrashov A.A., Khafizova A.I., Grigoryan N.S., Petrushina A.A., Asnis N.A., Chudnova T.A. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2023. 12. V.3. P. 1013-1027.*

УДК 544.72.023

## **ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

**Касатикова А.С., Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [al.kasatikova@mail.ru](mailto:al.kasatikova@mail.ru)*

Одним из популярных методов защиты металлических поверхностей от агрессивных факторов внешней среды является создание супергидрофобных пленок с защитными и водоотталкивающими свойствами [1,2].

Известным недостатком супергидрофобных покрытий (СГП), полученных химическим способом, является их низкая износостойкость. В данной работе предложен способ повышения износостойкости супергидрофобных покрытий (СГП) за счет предварительного нанесения адгезионного Ti-Zr-содержащего подслоя на протравленную химическим способом алюминиевую поверхность.

Установлено, что данный способ позволяет создавать супергидрофобные слои с максимальным углом смачивания ( $168^\circ$ ) (рис. 1) и высокой защитной способностью (68 с) [3]. В процессе работы было установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают супергидрофобные покрытия с Ti-Zr-содержащим подслоем. Происходит это, по-видимому, за счет того, что Al, Ti и Zr включаются в покрытие не только в виде оксидов, но и в виде стеаратов, тем самым дополнительно «сцепляя» металлическую основу с финишным покрытием.

Результаты поляризационных измерений показали, что нанесение адгезионного подслоя также улучшает защитную способность супергидрофобных покрытий. Увеличение защитной способности также подтверждено экспозицией в камере соляного тумана. Время до появления первых признаков коррозии возросло со 140 до 430 ч.

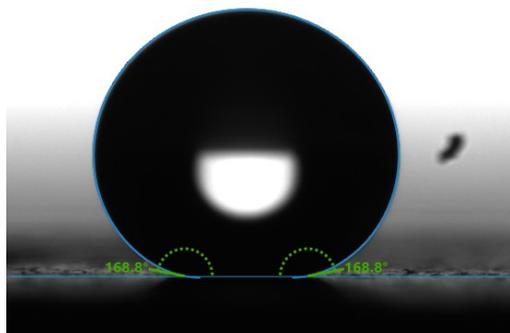


Рис. 1. Краевой угол смачивания модифицированного покрытия.

Исследовано влияние состава раствора гидрофобизации на свойства защитного финишного покрытия. Установлено, что после модификации пассивированной поверхности смесью жирных кислот краевой угол смачивания практически не изменяется, защитная способность при этом увеличивается до 150 с. Следует обратить внимание, что наибольшей износостойкостью обладают Ti-Zr-содержащие покрытия, которые были гидрофобизированы в растворе на основе смеси олеиновой и лауриновой кислот.

### **Литература**

1. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. 2011. №6. С. 39-47.*
2. *Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. // Практика противокоррозионной защиты. 2023. Т. 28. №3. С. 34-47.*
3. *Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Хафизова А.И., Аснис Н.А., Касатикова А.С., Парфенова В.Д. // Практика противокоррозионной защиты. 2024. Т. 29. №1. С. 7-19.*

УДК 620.197.2; 621.794.61

## **БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

***Сухорукова В.А., Колесникова А.В., Абрашов А.А., Лактюшина Д.П., Григорян Н.С.***

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [ilarmu@mail.ru](mailto:ilarmu@mail.ru)*

Серебро, обладая высокой электропроводностью и отражательной способностью, широко используется в электронике и электротехнике для изготовления проводников и контактов, особенно в высокочастотном оборудовании.

Однако свойства серебра значительно изменяются при контакте с атмосферой, содержащей сероводород и другие соединения серы. Это приводит к образованию токонепроводящей темной пленки из сульфидов, которая негативно влияет на внешний вид изделий и их функциональные характеристики, такие как переходное сопротивление и паяемость.

Для защиты серебряных изделий разработаны различные методы обработки поверхности. Традиционные растворы на основе соединений хрома (VI) токсичны и канцерогенны. В качестве альтернативы используют пленки оксидов и основных соединений металлов, таких как бериллий, алюминий, титан и цирконий, которые наносятся при катодной обработке.

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения на сплав CrM 92,5 бесхроматных защитных пленок на основе соединений циркония.

В ходе экспериментов, был разработан экологичный пассивирующий раствор и определены оптимальные параметры процессов. Раствор включает: гексафторциркониевую кислоту  $H_2ZrF_6$ , паравольфрамат аммония  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$  и никель азотнокислый  $Ni(NO_3)_3$ . Экспериментально установлены следующие параметры: продолжительность 45-75 с, pH раствора находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, рабочий диапазон температур 18-25°C.

В результате выполненной работы был разработан процесс не только химической, но и электрохимической обработки серебра. Оптимальный диапазон плотностей тока для осаждения покрытий 0,25-0,5 А/дм<sup>2</sup>, продолжительность обработки 30-60 секунд. Следует отметить, что при нанесении покрытия электрохимическим методом, защитная способность формирующихся покрытий значительно увеличивается.

После обработки серебра в созданном растворе наблюдается смещение поляризационной кривой в положительную область потенциалов на 170 мВ. Это указывает на образование защитной пленки на поверхности металла.

Толщина формирующихся пленок была изучена эллипсометрически. Измерения показали, что толщина защитных покрытий на серебре составляет 25-100 нм.

Исследования на спектрофотометре и рефлектометре показали, что разработанные покрытия на серебре являются бесцветными, они не искажают исходный цвет, блеск и отражательную способность основы. По всем перечисленным параметрам отклонения после нанесения покрытия не превышают 1%.

С помощью экспресс-теста Tuccillo-Nielsen были проведены коррозионные испытания. Чистые серебряные образцы и образцы с цирконийсодержащим и хроматным покрытиями на 3 часа помещались в раствор, содержащий 0,1 М  $Na_2S$  + 1 М  $NaOH$ . Установлено, что образец с цирконийсодержащим покрытием сопоставим с хроматным слоем, и после испытаний потемнел на 30 % меньше, чем образец без покрытия.

Результаты испытаний на износостойкость продемонстрировали, что разработанные покрытия обладают значительно большей стойкостью к агрессивным воздействиям внешней среды по сравнению с хроматными пленками.

УДК 621.386(088.8)

## **БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ЛУЖЕНОЙ ЖЕСТИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

***Сухорукова В.А., Колесникова А.В., Абраилов А.А., Лактюшина Д.П., Григорян Н.С.***

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [ilarmu@mail.ru](mailto:ilarmu@mail.ru)*

Жесть электролитического лужения применяется в основном в качестве тароупаковочного материала для различных пищевых продуктов при длительном их хранении.

Для пассивации электролитически луженой жести применяют как химический, так и электрохимические методы обработки. Последние сложнее, но имеют ряд преимуществ: более низкую температуру раствора и меньшее время получения равномерных и плотных пленок – не более 2 с (что не удается достичь химическим способом).

Пассивацию в основном проводят в растворах хроматирования, а они, хотя и универсальны, но высокотоксичны и агрессивны, что создает неблагоприятные условия в гальванических цехах и увеличивает износ технологического оборудования [1].

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения на луженую жесть бесхроматных защитных пленок на основе соединений циркония.

В ходе экспериментов, был разработан пассивирующий раствор на основе гексафторциркониевой кислоты  $H_2ZrF_6$ . Экспериментально установлены следующие параметры: плотность тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , продолжительность 2-10 с, рН раствора находится в интервале 3,5-5,0 единиц, рабочий диапазон температур 18-25°C.

Установлено, что защитная способность формирующихся на луженой жести при оптимальных условиях цирконийсодержащих покрытий составляет 60-70 с.

Толщина формирующихся пленок была изучена эллипсометрически. Измерения показали, что толщина защитных покрытий на олове составляет 295-340 нм.

С целью определения коррозионных и адгезионных свойств пассивированной электролитически луженой жести часть образцов была покрыта пищевым лаком методом окунания с последующей сушкой.

Испытания проводили в специальных модельных средах, рекомендованных Минздравом РФ для имитации пищевых продуктов (ТУ 14-1-4854-90): 3%-ный хлорид натрия, 2%-ную винную кислоту и смесь, содержащую 0.5% уксусной кислоты и 2% хлорида натрия. Одновременно испытывались образцы той же лакированной жести без пассивации.

Показано, что на лакированной непассивированной электролуженой жести в наиболее жесткой коррозионной среде первые продукты коррозии обнаружены спустя 480 ч, а на лакированной пассивированной они не появились и за 720 ч.

Таким образом, установлено, что, несмотря на пониженную толщину оловянного покрытия (0,2 мкм), при пассивации в растворах на основе  $H_2ZrF_6$  коррозионная стойкость электролитически луженой жести повышается.

### **Литература**

1. *Парамонов В.А., Филатова Н.Г.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 295-298.

УДК 621.794.61

## **ЗАЩИТНЫЕ ЛАНТАНОСОДЕРЖАЩИЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6**

**Дидык А.А., Шлома О.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [ann.didyk@mail.ru](mailto:ann.didyk@mail.ru)*

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [1,2].

Разработке технологий нанесения защитно-адгезионных лантаносодержащих конверсионных покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены токсичных процессов хромирования в автомобильной и других отраслях промышленности и посвящена настоящая работа.

В ходе данной работы проводились экспериментальные исследования по получению лантаносодержащих покрытий на поверхности алюминиевого сплава АМг6, изучению их физико-химических свойств и возможности применения их в качестве альтернативы хроматным адгезионным слоям.

Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формируются в растворе с рН=2-3, при температуре 18-25°C и продолжительности процесса 10-15 мин. Оптимальная температура сушки 120-160°C.

Была исследована возможность улучшения характеристик покрытия за счет введения в раствор органических добавок, которые, согласно литературным сведениям, хорошо зарекомендовали себя в процессах пленкообразования на металлических поверхностях. Установлено, что введение в раствор таннина в количестве 4,0-4,5 г/л способствовало заметному возрастанию защитной способности формирующихся покрытий.

Показано, что толщина формирующихся из оптимального раствора конверсионных пленок составляет ~150 нм.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМг6 с адгезионным лантаносодержащим покрытием, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/P. Испытания показали, что разработанные лантаносодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 750 часов испытаний.

Методом нормального отрыва (метод «грибков») была определена прочность сцепления ЛКП с поверхностью АМг6 с адгезионным лантаносодержащим подслоем. Установлено, что прочность сцепления у образцов с лантаносодержащим конверсионным покрытием выше, чем у образца с хроматным покрытием.

### **Литература**

1. *Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A., Miroshnikov V.S., Arkhipushkin I.A. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 1. P. 132-144.*
2. *Абрашов А.А., Григорян Н.С., Кондратьева Н.Д., Желудкова Е.А., Мирошников В.С., Мазурова Д.В. // Химическая безопасность. 2020. Т.4. №2. С. 198-211.*

УДК 621.793.3

## **ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАССИВИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА**

**Ницук Д.А., Желудкова Е.А., Абрашов А.А.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

*E-mail: [zheludkova.e.a@muctr.ru](mailto:zheludkova.e.a@muctr.ru)*

В целях повышения коррозионной стойкости изделий с защитным покрытием Zn-Ni сплавом их дополнительно обрабатывают в растворах пассивации. В ряде развитых стран введены законодательные ограничения на использование шестивалентного хрома в производстве машиностроительных и электронных изделий [1]. Настоящая работа посвящена сравнительному анализу защитных свойств хроматных, молибденсодержащих и церийсодержащих конверсионных покрытий на поверхности сплава Zn-Ni (12% масс. Ni).

Раствор бесцветного хроматирования содержал 0,12 М CrO<sub>3</sub> и 0,3 М NaCl. Пассивацию проводили в течение 30 с при комнатной температуре раствора (рН ≈ 1,0).

Молибденсодержащий раствор содержал 0,1 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Процесс пассивации проводили в течение 300 с при температуре раствора 40 °С. Для корректировки рН в диапазоне от 3,0 до 6,2 использовали 50 % об. раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (92,5 - 94,0 %).

В качестве бесхроматных использовали три типа церийсодержащих растворов пассивации: на основе соединений церия (III) с перекисью водорода [1]; на основе соединений церия (IV); на основе смеси соединений церия (III) и церия (IV). Источником соединений Ce<sup>4+</sup> является водорастворимая соль аммоний-церий азотнокислого. К разработке растворов пассивации второго и третьего типа приступили ввиду сложных процессов корректировки и контроля основных компонентов раствора первого типа из-за быстро изменяющегося соотношения концентраций ионов Ce<sup>3+</sup> и Ce<sup>4+</sup> в растворе под действием перекиси водорода.

Коррозионные испытания Zn-Ni образцов с защитными конверсионными покрытиями проводили в камере соляного тумана по стандарту ASTM B117. Установлено, что качество Zn-Ni покрытия влияет на финишную коррозионную стойкость изделий с бесхроматными конверсионными покрытиями на поверхности Zn-Ni сплава. На образцах с электролитическим покрытием толщиной до 5 мкм наблюдается высокая пористость, которая уменьшается с увеличением его толщины. При высокой пористости Zn-Ni покрытия продукты коррозии на поверхности пассивированных образцов появлялись в разы быстрее.

Коррозионная стойкость непассивированного Cd покрытия составила 130 ч, а Zn-Ni покрытия толщиной 10 мкм около 15 часов. Защитная способность образцов с Zn-Ni покрытием, пассивированных в хроматном растворе – 200 ч, в Mo-содержащем – 90 ч, в растворе, содержащем соли Ce (III) с перекисью водорода – 76 ч. Покрытие, сформированное в растворе на основе соединений Ce (III) и (IV) выдержало 45 часов.

Церий (IV) в кислой среде является сильным окислителем, что затрудняет подбор добавок, теоретически способных увеличить их защитную способность.

### **Литература**

1. Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A. et al. Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. 2019. Vol. 55. No 7. P. 1329-1334.

УДК 620.197

## **ИНГИБИРОВАННЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА**

**Чугунов Д.О.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [dimachug93@mail.ru](mailto:dimachug93@mail.ru)*

Проведение натуральных коррозионных испытаний является важным методом при изучении защитных покрытий на металлах и сплавах, так как позволяет наиболее близко смоделировать их поведение в реальных условиях эксплуатации. Особенно важными являются испытания для медьсодержащих сплавов. Они, обладая высокими прочностными свойствами, в то же время характеризуются низкой коррозионной стойкостью из-за присутствия в составе сплавов интерметаллидных фаз, обогащённых медью [1]. Ключевыми факторами, влияющими на коррозионную стойкость этих сплавов в условиях атмосферной коррозии, являются высокая влажность и присутствие в атмосфере хлорид ионов [2]. В данной работе изучалась коррозионная стойкость алюминиевых сплавов В95Т3 и 1105 и противокоррозионные свойства бесхроматных конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3, которые в течение 2 лет находились в условиях влажного тропического климата на испытательной станции Совместного Российско-Вьетнамского центра тропических исследований и технологий в пригороде Ханоя, Вьетнам.

Предварительные лабораторные испытания показали, что покрытия на алюминиевых сплавах 1105 и В95Т3 представляют собой сложные гетерогенные оксидные пленки, состоящие из оксидов Al, Mg, Cu, Si, Zn и Mn. Это приводит к низким защитным свойствам КП, согласно поляризационным исследованиям. Поэтому наполнение данных покрытий раствором ингибиторов коррозии играет важную роль в обеспечении антикоррозионной защиты. Было показано, что в условиях тропиков покрытие ИФХАНАЛ-3 может защищать сплав 1105 в течение 12 месяцев, а сплав В95Т3 – в течение 24 месяцев. В то время как на поверхности самих сплавов коррозионные поражения стали появляться в течение первого месяца испытаний, при этом на сплаве 1105 из-за более высокого содержания меди коррозионные поражения были выражены сильнее, чем на сплаве В95Т3.

### **Литература**

1. *Синяевский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – Москва – Металлургия – 1986 – 368 с.
2. *А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов.* Атмосферная коррозия и защита металлов. – Москва – Издательство Першин Р.В. – 2016 – 555 с.

УДК 544.6

## **ОСОБЕННОСТИ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ**

**Минакова Т.А.<sup>1</sup>, Калужина С.А.<sup>2</sup>, Аксёнова Е.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ВУНЦ ВВС ВВА, Россия 394064, г. Воронеж, улица Старых Большевиков, д.54а;

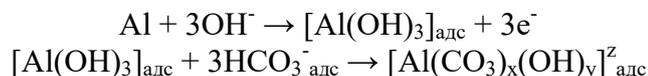
<sup>2</sup> ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д.1;

e-mail: [tatiana\\_bor\\_vrn@mail.ru](mailto:tatiana_bor_vrn@mail.ru)

Известно [1], что алюминий и его сплавы могут находиться в пассивном состоянии, а также подвергаться локальной активации в присутствии хлорид-, сульфат-, нитрат- и других ионов. При этом в литературе практически не содержится сведений о поведении алюминия и его сплавов в присутствии гидрокарбонат-ионов. В работе [2] показано, что при концентрациях  $2 \cdot 10^{-4}$  –  $4 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{NaHCO}_3$  алюминий подвергается локальной активации. При этом за пределами указанной области, т.е. при концентрациях  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  М и  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $\text{NaHCO}_3$ , металл сохраняет устойчивое пассивное состояние (ПС). Однако целью настоящего исследования явилось подробное изучение влияния гидрокарбонат-ионов на пассивное состояние алюминия только в концентрированных растворах  $\text{NaHCO}_3$  при температуре 25° С.

Эксперименты осуществлялись на стационарном алюминиевом (Al 99,99%) электроде в водных растворах гидрокарбоната натрия в диапазоне концентраций от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $\text{NaHCO}_3$ . Для получения достоверных результатов был применен комплекс независимых физико-химических методов, включающих вольтамперометрию, хроноамперометрию, оптическую и сканирующую электронную микроскопию, а также рентгеноспектральный микроанализ. Для определения природы лимитирующей стадии было проведено дополнительное исследование влияния скорости сканирования потенциала  $v_p = 2,5 - 100$  мВ/с на анодное поведение алюминия в растворе  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $\text{NaHCO}_3$  при 25°С.

Показано, что в области высоких концентраций  $\text{NaHCO}_3$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  М) анодные поляризационные кривые алюминия имеют вид, характерный для пассивирующихся металлов, а полученные хроноамперограммы отвечают кривым спада. Параллельное исследование поверхности алюминия до и после электрохимических экспериментов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии не выявило локальных поражений. При этом на поверхности металла была обнаружена пассивная пленка. Привлечение рентгеноспектрального микроанализа и литературных данных [1,2] позволило предположить вероятный механизм образования пассивной пленки на алюминии по схеме:



Формирующееся нерастворимое соединение, вероятно, представляет собой давсонит  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$  [2]. Рассчитанное для предложенного процесса значение критерия Семерано (0,73) (на основе данных о влиянии скорости сканирования потенциала на анодное поведение металла) указывает на сложный характер процесса формирования пассивной пленки на алюминии, сочетающий адсорбционную и диффузионную стадии, протекающие с соизмеримыми скоростями.

### **Литература**

1. Калужина С.А., Минакова Т.А. Пассивация и локальная активация алюминия. Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing, 2015.
2. Калужина С.А., Минакова Т.А., Аксёнова Е.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2024. Том 26. № 3. С. 464 - 473.

УДК 620.193.27

## **ПАССИВАЦИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА С РАЗЛИЧНЫМ pH**

**Санина М.Ю.<sup>1</sup>, Калужина С.А.<sup>2</sup>, Нафикова Н.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*ВГПУ, Россия 394043, г. Воронеж, ул. Ленина, д. 86;*

<sup>2</sup>*ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1;*

*e-mail: [smaria@mail.ru](mailto:smaria@mail.ru)*

Исследованы пассивация и локальная активация (ЛА) стационарного железного электрода (0,013% С) в воде (pH = 6,4), боратном буферном (pH = 8,4) и щелочном растворе (pH = 12) с добавлением NaClO<sub>4</sub> (0,01 – 0,05 М). Эксперименты проводились в трехэлектродной ячейке со свободной аэрацией с использованием методов электрохимии (циклической и инверсионной вольтамперометрии), сканирующей микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Полученные данные подтверждают, что пассивный слой формируется при определенных потенциалах за счет взаимодействия железа и пассивирующих гидроксид-анионов и имеет сложную структуру: Fe/Fe(OH)<sub>2</sub>/γ-FeOOH; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В состав защитного слоя в боратном буфере входят бораты железа в виде хемосорбированных комплексов Fe(OH)(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; FeOH[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>; Fe(OH)<sub>2</sub>[B(OH)<sub>4</sub>]; FeOHV<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [1, 2].

Активирующая способность ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионов в водном растворе проявляется уже при потенциале < 0,300 В. При этом потенциал локальной активации E<sub>ЛА</sub> (используемый для количественной оценки эффективности начальной стадии зарождения питтингов (ПТ)) находится в диапазоне (-0,050) ÷ (-0,160) В (по стандартному водородному электроду). В боратно-перхлоратном растворе локальное разрушение поверхности наблюдается в области потенциалов от 0,300 до 1,000 В, но метастабильность системы в этом случае не приводит к возникновению активно работающих ПТ, поскольку доминирующим является процесс их репассивации, а E<sub>ЛА</sub> находится в области достаточно положительных потенциалов 1,360 ÷ 1,310 В.

Таким образом, активирующее действие перхлорат-иона на железе в нейтральных и слабощелочных водных растворах может проявляться при достаточно невысоких анодных потенциалах. Вследствие высокой адсорбционной способности [1] ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионы адсорбируются на активных участках поверхности железа и способствуют нарушению сплошности верхнего слоя пассивирующей пленки, состоящего из γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что облегчает процесс возникновения питтингов.

Активирующая способность ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> при pH = 12 проявляется уже при потенциале E < 0,010 В, вплоть до E < 0,800 В система метастабильна, а при E > 0,800 В происходит активное растворение железа. Вероятно, ионы ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> замещают пассивирующие частицы (кислород, гидроксид-ионы) на поверхности металла с образованием растворимого комплекса с железом [Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]<sub>адс.</sub> При этом дефектность пассивирующего слоя увеличивается, и питтинг протекает по адсорбционному механизму [1].

### **Литература**

1. *Сухотин А.М.* Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.
2. *Kaluzhina S.A.* Passive State of Iron in Weak-Basic Borate Solution / S.A. Kaluzhina, N.G. Nafikova // EUROCORR 2013 for a blue sky; European corrosion congress: book of abstract. – Estoril (Portugal), 2013. – P. 228.

## **СЕКЦИЯ 4**

### **Современные электрохимические процессы и технологии**

УДК 544.653.22

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОТВЕРСТИЙ ЭКСЦЕНТРИЧНЫМ КАТОДОМ-ИНСТРУМЕНТОМ С ЧАСТИЧНО ИЗОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ <sup>1</sup>

Давыдов А.Д. <sup>1</sup>, Кабанова Т.Б. <sup>1</sup>, Сидоров В.Н. <sup>2</sup>, Гнидина И.В. <sup>2</sup>, Волгин В.М. <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup> ТулГУ, Россия 300012, г. Тула, просп. Ленина, 92;

e-mail: [alexdavdydov@yandex.ru](mailto:alexdavdydov@yandex.ru)

Проведен теоретический анализ электрохимической размерной обработки (ЭХРО) поверхности отверстий эксцентрично расположенным цилиндрическим электродом-инструментом (ЭИ) - катодом с частичной изоляцией его поверхности. Показано как угол активной поверхности ЭИ  $\theta_{TE}$ , минимальный межэлектродный зазор  $s_0$  и радиус обрабатываемого отверстия  $r_{WP}$  (Рис.1) влияют на два основных показателя ЭХРО. Во-первых, влияние на степень локализации процесса растворения металла, характеризующую точность ЭХРО, т.е. на распределение плотности тока по поверхностям электродов. Во-вторых, влияние на производительность процесса, т.е. на среднюю плотность тока, которая определяет среднюю скорость анодного растворения. Установлено значительное влияние краевого эффекта на среднюю плотность тока на частично изолированном ЭИ. Показано, что увеличение точности ЭХРО сопровождается снижением производительности. Введены два параметра, один из которых отвечает за точность ЭХРО, а второй за производительность. Их использование позволяет производить выбор оптимальных значений параметров системы ( $\theta_{TE}$ ,  $s_0$ ) в зависимости от поставленных задач по соотношению точности и производительности ЭХРО.

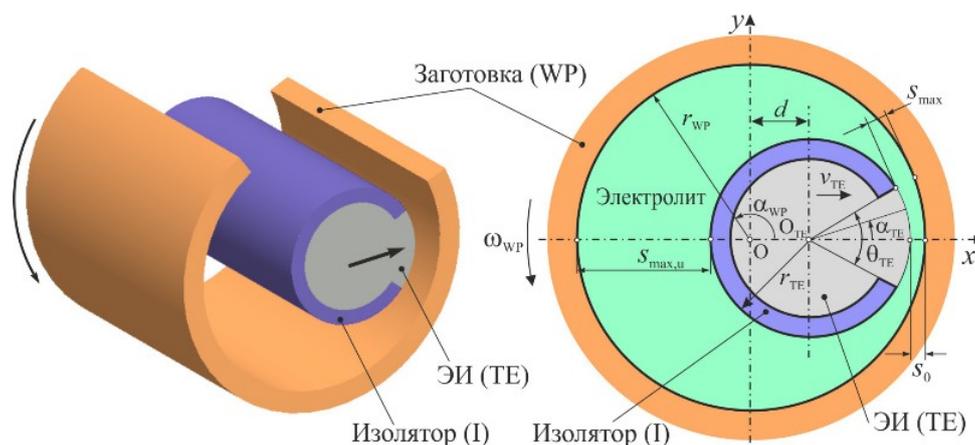


Рис. 1. 3D изображение и схема ЭХРО цилиндрическим ЭИ с частично изолированной поверхностью:  $r_{WP}$  – радиус заготовки,  $r_{TE}$  – радиус ЭИ,  $s_0$  – минимальный межэлектродный зазор,  $d$  – эксцентриситет,  $\theta_{TE}$  – угол рабочего участка ЭИ.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

УДК 544.65:546.22-121

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Баешов А.Б.<sup>1</sup>, Баешова А.К.<sup>2</sup>, Капсалямов Б.А.<sup>3</sup>, Ташенов Е.А.<sup>4</sup>, Баешова Р.Б.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *НЦ КПМС РК, Казахстан 050036, г. Алматы, ул. Жандосова 67;*

<sup>2</sup> *КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71;*

<sup>3</sup> *ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 010008, г. Астана, ул. Сатпаева 2;*

<sup>4</sup> *Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова,*

*160012, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5;*

*e-mail: [azhar\\_b@bk.ru](mailto:azhar_b@bk.ru)*

Известно, что электрохимические процессы в основном протекают на поверхности электродов, являющихся проводниками первого рода. Традиционно считалось, что диэлектрики не могут быть переносчиками электронов, т. е. не проводят электрический ток. В этой связи вещества, являющиеся диэлектриками, например, серу, невозможно было бы подвергать электрохимической поляризации и осуществлять процессы целенаправленного электролиза с получением ее соединений [1].

Нами экспериментально установлено, что при непосредственном контакте серы с электродом-токоподводом проявляется ее электрохимическая активность. Показано, что в зависимости от направления поляризации можно проводить реакции окисления или восстановления элементной серы с образованием, соответственно, сульфит-, сульфат- и полисульфид-ионов [2]. Указанные результаты достигнуты благодаря разработке и изготовлению композиционных сера-графитовых электродов [3], с помощью которых нами исследовано электрохимическое поведение серы методом снятия потенциодинамических анодных, катодных и циклических поляризационных кривых и методом электролиза в гальваностатических условиях. Впервые показано, что на катодной и анодной поляризационных кривых наблюдаются волны окисления и восстановления серы [1-3]. Установлено, что при циклической поляризации сера-графитового электрода до потенциала катода, равного  $-1,8$  В, выделение газообразного водорода не наблюдается. При смещении потенциала с катодной в анодную область на поляризационной кривой фиксируется максимум тока окисления полисульфид-ионов, далее, в области потенциалов  $+1,0 \sim +1,5$  В наблюдается волна окисления элементной серы до сульфит-ионов. Методом электролиза установлено, что катодная поляризация сера-графитового электрода в щелочном растворе сопровождается интенсивным растворением серы с высоким выходом по току, с окрашиванием раствора в желтый цвет, характерный для полисульфид-ионов. Анодная поляризация сера-графитового электрода приводит к формированию сульфит- и сульфат-ионов. Следует отметить, что благодаря созданию сера-графитового электрода появилась возможность проводить утилизацию серы, образующейся при добыче и переработке нефти. В частности, можно синтезировать непосредственно из серы сульфид натрия, применяющийся при обогащении руд цветных металлов.

### **Литература**

1. *Баешов А., Жданов С. И., Тулебаев А.К., Баешова А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алма-Ата: Гылым, 1997.*
2. *Баешов А., Фигуринене И.В., Доспаев М.М. Электрохимический синтез соединений серы. Караганды: Гласир, 2017.*
3. *Баешов А., Мамырбекова А. К., Капсалямов Б.А. Способ изготовления сера-графитового электрода. Предварительный патент РК № 17771.*

УДК 544.636/.638

## **РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ЁМКОСТИ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ<sup>1</sup>**

**Ершов В.А., Акыева А.Я., Гурко М.Е., Пономарёв И.Д., Ананьев М.В.,  
Блинникова Д.А.**

*АО Гиредмет, Россия 119017, г. Москва, Электродная ул., 2 строение 1;  
e-mail: [valentin.ershov2015@yandex.ru](mailto:valentin.ershov2015@yandex.ru)*

Одной из главных проблем при разработке материалов для НИА является разработка технологии синтеза активных катодных материалов и подбор таких материалов, которые будут отвечать технико-экономическим характеристикам. В данной работе мы пробуем синтез NVPF при помощи стимулированного твердофазного синтеза. Предварительная механическая активация (МА) позволяет производить тонкое смешение реагентов с одновременным измельчением, что способствует получению продукта в высокодисперсном состоянии. Для оценки электрохимических характеристик готовили катодные смеси, состоящие из 70-75 мас. % активной составляющей, 12,5-20 мас. % проводящего углерода Super P и 5-12,5 мас. % связующего PVDF/NMP [1]. Рабочие электроды получали путем нанесения приготовленной суспензии на алюминиевую фольгу с помощью doctor blade и 111 сушки при 90-100 °С в вакууме. Плотность приготовленных образцов составляла 3,0-3,5 мг/см<sup>2</sup>. Полуячейки типа CR2032 собирали в перчаточном боксе в атмосфере аргона. В качестве электролита использовали 1М NaPF<sub>6</sub>, растворенный в смеси пропиленкарбоната (ПК) и этиленкарбоната (ЭК) (1/1 по объему). В качестве сепаратора использовали стекловолокно (Whatman), а в качестве отрицательного электрода - металлический натрий.

Анализ фазового состава полученных образцов проводили с помощью порошкового дифрактометра с уточнением параметров ячейки методом Ритвельда [2]. Размер и морфологию частиц исследовали на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Гальваностатическое циклирование электрохимических ячеек проводили в диапазоне от 2,5 до 4,3 В относительно Na<sup>+</sup>/Na<sup>0</sup> при комнатной температуре [2].

Результаты показывают, что материал пригоден для промышленного применения и поможет в коммерциализации разработок натрий-ионных аккумуляторов.

### **Литература**

- 1. Bianchini M., Brisset N., Fauth F., Weill F., Elkaim E., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> revisited: a high-resolution diffraction study // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. – № 14. – P. 4238–4247. <https://doi.org/10.1021/cm501644g>*
- 2. Broux T., Vamine T., Fauth F., Simonelli L., Olszewski W., Marini C., Ménétrier M., Carlier D., Masquelier C., Croguennec L. Strong impact of the oxygen content in Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-yO<sub>y</sub> (0 ≤ y ≤ 0.5) on its structural and electrochemical properties // Chem. Mater. – 2016. – V. 28. – № 21. – P. 7683–7692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02659>*

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке АО Гиредмет и ЕОТП-495 АО «Наука» ГК Росатом

УДК 66.087.7

## **ИННОВАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И SEI-КЛЮЧ В ОПТИМИЗАЦИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**Богословская А.Д., Байдин П.Д., Спешиллов И.О.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [anastasiabjgoslovskaia20@gmail.com](mailto:anastasiabjgoslovskaia20@gmail.com)*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали неотъемлемой частью нашей повседневной жизни, но их деградация, риск возгорания и высокая стоимость производства ограничивают их более широкое использование.

Для решения вышеперечисленных проблем разрабатываются подходы, направленные на улучшение работы ЛИА. К наиболее перспективному методу относится разработка электрохимических технологий, связанных с межфазным электролитическим анодным слоем. (Surface Electrolyte Interface-SEI).

SEI образуется и естественным образом, но в таком случае обладает неконтролируемыми свойствами, поэтому данное исследование посвящено изучению электрохимических технологий формирования слоя на аноде (SEI соответственно), поскольку его формирование занимает большую часть от времени производства.

Исследование [1] показало, что снижение верхней границы напряжения с 4,2 до 3,7 В ускоряет процесс формирования SEI примерно вдвое по сравнению со стандартной методикой, в то же время производительность цикла и электрохимические показатели значительно не ухудшаются – рост SEI в основном завершается до указанного напряжения.

В исследовании [2] оксид алюминия был предложен как защитный слой для анода. Он препятствует контакту анода с электролитом, снижая разложение последнего и расход лития. Покрытие анода оксидом алюминия значительно уменьшает потерю емкости и повышает кулоновскую эффективность.

Полученные результаты показывают возможности для разработки более эффективных и безопасных ЛИА с сокращением времени производства. Дальнейшие исследования должны быть направлены на поиск оптимальных условий формирования SEI в аккумуляторах при помощи электрохимических методов.

### **Литература**

1. Lee, H. H., Wang, Y. Y., Wan, C. C., Yang, M. H., Wu, H. C., & Shieh, D. T. (2004). A fast formation process for lithium batteries. // *Journal of Power Sources*, Vol. 134, № 1.
2. Feng, T., Xu, Y., Zhang, Z., Du, X., Sun, X., Xiong, L., Rodriguez, R., & Holze, R. (2016). Low-Cost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating Layer As a Preformed SEI on Natural Graphite Powder to Improve Coulombic Efficiency and High-Rate Cycling Stability of Lithium-Ion Batteries // *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, № 10.

УДК 544.65:546.55/.59

## **ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ В ДВУХ ПОЛУПЕРИОДАХ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА<sup>1</sup>**

**Башова А.К.<sup>1</sup>, Башов А.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *НЦ КИМС РК, Казахстан 050036, г. Алматы, ул. Жандосова 67;*

<sup>2</sup> *КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71;*

*e-mail: [azhar\\_b@bk.ru](mailto:azhar_b@bk.ru)*

Дисперсные порошки меди широко применяются в порошковой металлургии для изготовления деталей сложной конфигурации, а также в различных других отраслях техники и промышленности [1]. Известно, что порошки меди получают из сернокислых медьсодержащих растворов при катодной плотности тока, превышающей величину предельного тока. При этом формируются порошки с относительно крупными частицами.

Целью нашей работы является исследование процесса формирования дисперсных порошков меди при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц с использованием двух его полупериодов. Установка для проведения электролиза состоит из двух электролизеров, соединенных параллельно, в каждый электролизер погружается электродная пара, составленная из медной пластины и титановой проволоки. Электролитом служит сернокислый раствор, содержащий 5–20 г/л ионов меди (II). Электролиз проводили в интервале плотностей тока на титановом электроде 10–125 кА/м<sup>2</sup> и при плотности тока на медном электроде, равной 150 А/м<sup>2</sup>. Электроды поляризовали переменным током с использованием лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). В результате экспериментов установлено, что смена направления тока способствует своеобразному протеканию процессов в каждом электролизере, условно названных «первый» и «второй». В том случае, когда в первом электролизере медный электрод в одном полупериоде переменного тока является анодом, он растворяется с образованием ионов меди (II). В этот же момент, в этом же электролизере титановый электрод становится катодом и на его поверхности ионы меди (II) восстанавливаются с образованием элементной меди в виде порошка. Далее при смене направления переменного тока, т. е. в другом полупериоде медный электрод становится катодом, а титановый электрод, как противоэлектрод, – анодом. При этом поверхность титанового электрода мгновенно покрывается пленкой диоксида титана (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), обладающей полупроводниковыми свойствами, поэтому через первый электролизер протекание тока прекращается. В этот момент ток протекает через второй электролизер, в котором в данном полупериоде титановый электрод является катодом и на нем восстанавливаются ионы меди (II) с образованием ее порошка. Указанные процессы циклически повторяются. Результаты электролиза оценивали по величине выхода по току (ВТ) на титановом электроде. В ходе экспериментов установлено, что в оптимальных условиях ВТ порошка меди в каждом электролизере превышает 50%. Полученные порошки идентифицированы физико-химическими методами анализа, в частности, электронно-микроскопические фотографии свидетельствуют, что формируются агломераты порошков меди, состоящие из наноразмерных частиц.

### **Литература**

*1. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. В 2 т. Т1. Производство металлических порошков. М.: МИСИС, 2001.*

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке МНиВО РК, проект № AP 23486503

УДК 66.087.97

## ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ<sup>1</sup>

**Крылов А.В.<sup>1</sup>, Шестаков К.В.<sup>2</sup>, Лазарев С.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ТГТУ, Россия 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106, корп. 5;  
e-mail: [frost.8998@mail.ru](mailto:frost.8998@mail.ru)

Для предотвращения коррозии и быстрого разрушения металла применяются различные виды защитных гальванических покрытий. Во время работы на линиях цинкования происходит образование и накопление загрязняющих стоков, которые могут привести к значительному ухудшению качества водных ресурсов и негативным последствиям для экосистемы. В настоящее время электродиализ рассматривается как один из наиболее перспективных способов уменьшения негативного влияния на окружающую среду благодаря своей способности разделять ионы и обеспечивать селективное удаление загрязняющих веществ из водных ресурсов [1].

Объектом исследований в работе является электродиализное разделение модельных растворов, имитирующих отработанные промышленные электролиты и содержащих ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Na^+$ , с применением ионообменных мембран МА-41 и МК-40. Предметом исследования является анализ изменения вольт-амперных характеристик данного электродиализного разделения в зависимости от концентрации. Для достижения цели работы была проведена серия экспериментальных исследований на лабораторной установке электродиализного типа, которая состоит из мембранного модуля, исходной емкости для концентрата, для электродной камеры, для диллюата, мембранных насосов и манометров. Мембранные насосы обеспечивают циркуляцию жидкости по маршруту исходная емкость, мембранный модуль и снова исходная емкость. В ходе исследований регистрировались значения напряжения с интервалом значений 1 В до 30 В и показания амперметра (рис.1).

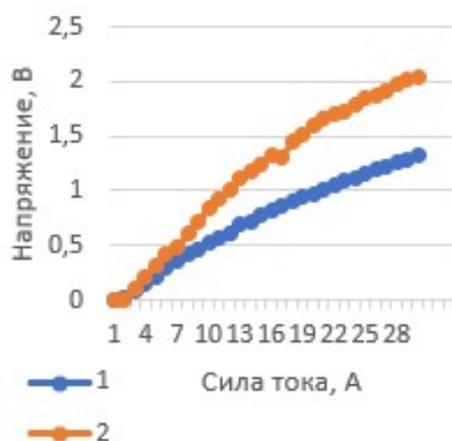


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики мембран в растворах: 1 - с концентрацией 100 мг/л, 2 - 200 мг/л.

Проанализировав результаты экспериментальных исследований вольт-амперных характеристик было установлено, что при исследовании многокомпонентных растворов с концентрацией 200 мг/л сила тока выше практически на всем участке кривой, чем у раствора с концентрацией 100 мг/л. Наибольшие значения силы тока были зафиксированы для многокомпонентного раствора с концентрацией 200 мг/л, и при максимальном рабочем напряжении сила тока достигла значения 2.05А.

### Литература

1. Галимова А. Р. Использование электродиализа для очистки сточных вод гальванического производства. / А. И. Габсалямова // Новая наука: современное состояние и пути развития. – ФГБОУ ВПО КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева. 2015. С. 74 – 76.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект №...

УДК 628.3

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Киреев С.Ю.<sup>1</sup>, Штепа В.Н.<sup>2</sup>, Киреева С.Н.<sup>1</sup>, Козырь А.В.<sup>2</sup>, Шикунец А.Б.<sup>2</sup>,  
Буянова С.В.<sup>1</sup>, Маркина М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ПГУ, Россия 440026, г. Пенза, Красная, д.40;

<sup>2</sup> ПолесГУ, Беларусь 225710, г. Пинск, ул. Днепровской флотилии, д.23;

e-mail: [sofa.buyanova@yandex.ru](mailto:sofa.buyanova@yandex.ru)

С развитием промышленности увеличивается количество сточных вод, и необходимость в эффективных и экологичных методов очистки стоков возрастает.

Способы очистки сточных вод многообразны, одним из перспективных направлений в этой области является электрохимический метод [1].

Наша работа была направлена на исследование влияния электрохимической обработки на эффективность очистки воды. В эксперименте использовался модельный раствор, имитирующий стоки пищевого производства. Для его очистки применялся электрохимический модуль с генерацией ферратов [1]. Химический состав исходного раствора:  $\text{PO}_4^{3-}$  – 14 мг/л,  $\text{NH}_4^+$  – 0,4 мг/л,  $\text{NO}_3^-$  – 12,5 мг/л. Результаты исследования показаны на рисунке 1.

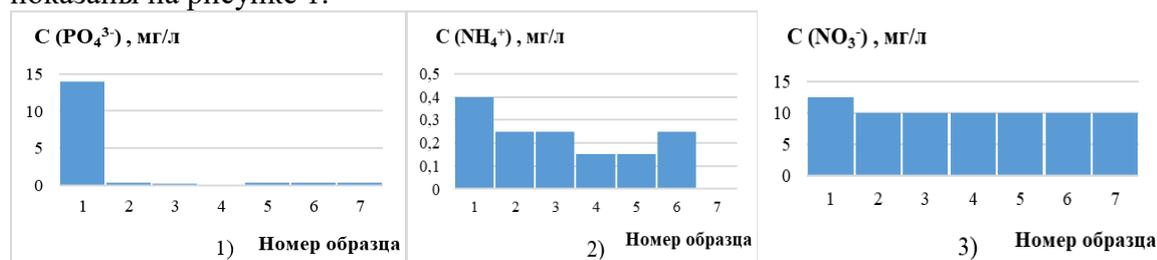


Рис. 1 – Зависимости концентрации фосфатов (1), аммонийного азота (2) и нитратов (3) от времени и места пробоотбора

По итогам проведенного эксперимента, можно сделать вывод об эффективности применения электрохимического метода очистки сточных вод с генерацией ферратов. Благодаря их высокой окислительной способности, в исследуемом растворе понизилась концентрация аммонийного азота. Образовавшийся фосфат железа (III) из-за низкого значения произведения растворимости становится возможным легко удалить. Концентрация нитратов практически не изменилась, потому что азот находится в наивысшей степени окисления [1].

Модуль, примененный в работе, показывает хорошие результаты в очистке загрязненной воды от фосфатов и аммоний-ионов, однако нитраты требуют дополнительных мер очистки. Например, воду, прошедшую через электрохимический модуль, возможно направить на использование в качестве питательной среды в гидропонных системах [2].

### Литература

1. С. Ю. Киреев, В.Н. Штепа [и др.] Исследование эффективности применения электрохимического модуля генерации ферратов при очистке сточных вод мясоперерабатывающих предприятий // Химическая технология. - 2024. - Т. 25, № 2. - С. 67-73.
2. В.Н. Штепа [и др.] Безреагентная технология интенсификации процесса выращивания микровелени в аквапонных системах // Химическая технология. – 2023. – Т. 24, № 5. – С. 194-200.

УДК 541.13

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА В ОЧИСТКЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ<sup>1</sup>

Семилетова В.А., Шестаков К.В., Лазарев С.И.

Тамбовский государственный технический университет,  
Россия 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106, корп. 5;  
e-mail: [mig@tstu.ru](mailto:mig@tstu.ru)

Тяжелые металлы, загрязняя воду, не только наносят вред здоровью человека, вызывая различные заболевания, но и негативно влияют на водные экосистемы, нарушая баланс природных сообществ и угрожая биоразнообразию. Во всем многообразии методов очистки сточных вод, выделяется электродиализ, который позволяет разделять ионы тяжелых металлов от других веществ с использованием электрического поля. [1] Для проведения экспериментов на электродиализной установке использовались модельные растворы, содержащие  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Затем, были получены кинетические зависимости концентрации  $C$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , нормированной к исходной величине  $C_{\text{исх}}$ . [1]

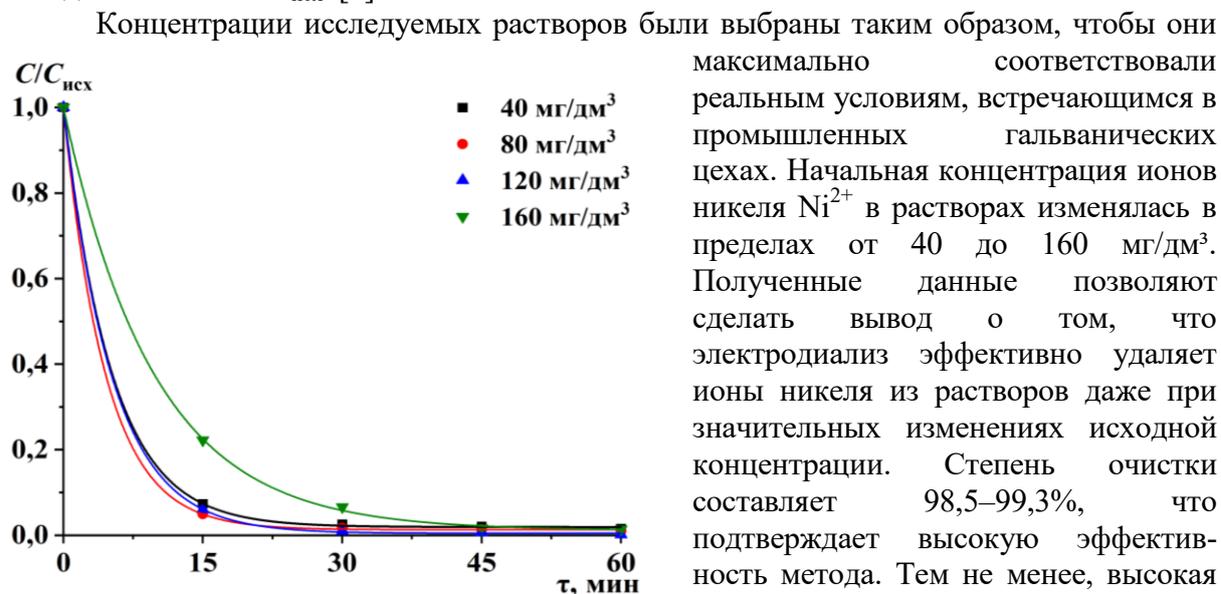


Рис. Кривые зависимости концентрации ионов никеля  $C$  к исходной величине  $C_{\text{исх}}$  от времени  $\tau$

### Литература

1. Шестаков К.В. Восстановление железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электродиализа / К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, К. К. Полянский, Н. Н. Игнатов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – №5. – С. 547-542.

<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках ГЗ, проект FEMU-2024-0011

УДК 66.081.6

## **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО АППАРАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>**

**Малин П.М., Коновалов Д.Н., Лазарев С.И., Коновалов Д.Д.**

*ТГТУ, Россия 392000, г. Тамбов, Советская, д.106;*

*e-mail: [kdn1979dom@mail.ru](mailto:kdn1979dom@mail.ru)*

Применение высокоэффективных методов разделения технологических растворов на конечной стадии очистки различных отраслей промышленности осложнено тем, что процессы электрофильтрации (электромикрофильтрации, электроультрафильтрации, электронанофильтрации, электроосмофильтрации) мало изучены и требуют постоянного совершенствования технологического оформления применяемых электромембранных аппаратов.

Комбинированная конструкция подобных электрохимических мембранных аппаратов [1] позволяет разделять раствор в две стадии: на первой стадии разделяемый раствор проходит через камеры разделения в электромембранном плоскокамерном модуле, а на второй – через два трубчатых мембранных модуля, что обеспечивает высокую степень очистки раствора.

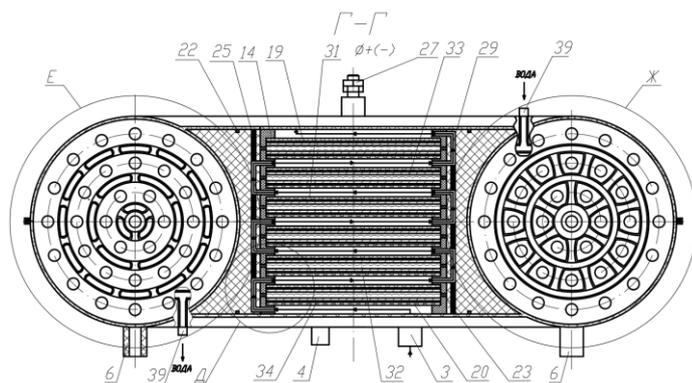


Рис. 1. Электробаромембранный аппарат комбинированного типа.

На рис. 1 представлен усовершенствованный аппарат, технический результат которого заключается в увеличении площади разделения раствора на единицу объема плоскокамерного модуля аппарата, снижении эффекта концентрационной поляризации, повышении качества и эффективности разделения растворов, увеличении поверхности охлаждения пермеата второй ступени и

снижении гидравлического сопротивления за счет изменения его конструкции.

Комбинированная конструкция при высокой степени очистки имеет компактные габаритные размеры, что является перспективным техническим решением.

### **Литература**

1. Коновалов Д.Н., Лазарев С.И., Михайлин М.И., Коновалов Д.Д., Гессен М.С. Разработка конструкции электробаромембранного аппарата комбинированного типа для регенерации технологических растворов // 65 лет ДонГТИ. Наука и практика. Актуальные вопросы и инновации: сборник тезисов докладов юбилейной международной научно-технической конференции (13–14 октября 2022 г.). Часть 2. Алчевск: ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ», 2022. С. 216-218.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № FEMU-2024-0011, по теме исследований «Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранной очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов».

УДК 544.778.4.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВ БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

**Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Россия 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68;  
e-mail: [m.artur\\_98@mail.ru](mailto:m.artur_98@mail.ru)*

Отходы металлургического и химического производств являются наиболее массовым фактором загрязнения окружающей среды. К ним, в частности, можно отнести отходы горнорудной, обрабатывающей промышленности, а также отходы железа и углеродистых сталей, отработанные технологические растворы, содержащие в своем составе ионы бария. Переработка этих отходов позволит получить ценные продукты с минимальными затратами. Одним из таких продуктов являются ферриты, в частности, гексаферрит бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Сфера применения последнего достаточно широка: он применяется в качестве материала постоянных магнитов, магнитных жидкостей различного назначения, а также устройств магнитной записи высокой плотности. Как правило, гексаферрит бария из растворов получают химическими методами: методы керамической технологии, золь-гель, соосаждение, гидротермальный и др. Одним из перспективных подходов является электрохимический способ, основанный на анодном растворении электродов из железа или углеродистых сталей в водных растворах электролитов [1, 2]. Такой прием позволяет упростить технологию производства ферритов и управлять процессом, варьируя условия электролиза.

Данное исследование посвящено разработке способа получения гексагонального феррита бария путем анодного окисления железных или стальных электродов в водных растворах электролитов, содержащих ионы бария с последующей термообработкой продуктов растворения. Варьирование состава электролита, pH, режимов электролиза (плотность тока, напряжение), температуры прокаливания позволит получать дисперсные порошки с заданными свойствами (форма и размер частиц, количественный выход получаемого продукта).

Полученные дисперсные продукты проанализированы методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа. Показано влияние состава раствора, режима электролиза и температуры обработки на формирование фазового состава полученных образцов.

Установлено, что в условиях низкотемпературной обработки при  $80^\circ\text{C}$  в составе полученных продуктов обнаруживаются оксидные и гидроксидные фазы со структурой гематита и магнетита. Высокотемпературная обработка ( $950\text{-}1250^\circ\text{C}$ ) приводит к кристаллизации гекса- и моноферрита бария с небольшим содержанием оксида железа (III) – 1-3 % мас., причем с повышением температуры прокаливания доля ферритных фаз увеличивается.

### **Литература**

1. Пат. РФ 2554200 (опубл. 2015) Способ получения гексаферрита бария.
2. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О. Синтез дисперсных железосодержащих оксидных систем с применением электрохимического растворения углеродистой стали / Вестник технологического университета. 2024, т.27, в.9, с.71-75

УДК 544.076.32

## **ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ W-C, ПОЛУЧЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ<sup>1</sup>**

**Рачко С.Ю.<sup>1</sup>, Рубан Е.А.<sup>1,2</sup>, Ханин Д.А.<sup>3</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;

<sup>3</sup> НИЯУ МИФИ, Россия 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31;

e-mail: [evgeny.ruban991@gmail.com](mailto:evgeny.ruban991@gmail.com)

В последние десятилетия из-за экономических и экологических затруднений мировое научное сообщество направило усилия на развитие альтернативных электрохимических устройств для запасаения энергии (топливные элементы, проточные батареи) и генерации перспективного топлива – газообразного водорода. Одним из ответственных узлов в подобных устройствах является электрод, а именно материал его поверхности и его конфигурация. Для электродов применяют достаточно малое количество материалов в виду большого количества требований: длительная химическая стойкость под поляризацией, механическая прочность, доступность и удовлетворительная стоимость, высокая эффективность в целевой процессе и другие [1].

Модификация поверхности электродов возможна предварительной обработкой, например, термический отжиг в атмосфере кислорода, обработка плазмой и др. В данной случае возможно изменить удельную площадь и электрохимически активную площадь поверхности, а также придать поверхности функциональные свойства, например гидрофильность. Также возможно получение слоёв или осаждением несплошных соединений на поверхность электрода различными методами, которые могут позволить облегчить проведение целевой электрохимической реакции на поверхности электрода [2].

В работе получены осадки системы W-C на углеродных носителях (углеродной бумаге, войлоке и высокоплотном графите) методом химического осаждения из газовой смеси гексафторида вольфрама  $WF_6$ , водорода  $H_2$  и пропана  $C_3H_8$  в вакуумной камере при температурах от 500 до 600 °С [3]. Исследованы редокс-реакции на модифицированных электродах в водных растворах 1M  $H_2SO_4$ , 0.1M  $Na_2SO_4$ , 1M  $NaOH$ . Также на образцах с карбидом вольфрама были получены наночастицы платины из водного раствора 0.01 M  $K_2PtCl_4$  в 0.5 M  $H_2SO_4$  при  $22 \pm 2$  °С. Была исследована морфология, элементный и фазовый состав поверхностных слоёв.

### **Литература**

1. *Ahmed Sajid et al.* A perspective on development of fuel cell materials: Electrodes and electrolyte // Int J Energy Res. 2022. p.1–36.
2. *Zhangxing He et al.* Electrode materials for vanadium redox flow batteries: Intrinsic treatment and introducing catalyst // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 427. 131680.
3. *Dushik V.V. et al.* The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes // Materials Letters. 2018. V.228. N.10. p.164-167.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 122011300078-1).

УДК 66.087.97

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ

Гессен М.С.

ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, 392022, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, пом. 2;  
e-mail: [sofimax@mail.ru](mailto:sofimax@mail.ru)

Технологические процессы на гальванических производствах сопровождаются образованием токсичных отходов, содержащих тяжелые металлы и другие загрязнители. Электродиализ позволяет эффективно удалять эти вещества из сточных вод, снижая уровень загрязнения до безопасных значений и минимизируя негативное воздействие на окружающую среду [1]. Поэтому целью данной работы было исследование эффективности электродиализной очистки промышленных стоков гальванических производств от ионов аммония.

Серию экспериментальных исследований проводили на лабораторной электродиализной установке [2] циклического типа, мембранная ячейка которой включала в себя по четыре анионо- и катионообменных мембраны марок МА-41 и МК-40 (ООО «ИП Щекиноазот») соответственно. Перед использованием мембран предварительно проводилась процедура их кондиционирования.

Исследуемым выбран модельный многокомпонентный раствор, который содержал  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и был аналогичен реальным гальваническим стокам. Концентрация  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  – 50 мг/л для каждого из ионов.

Рабочие параметры эксперимента: продолжительность – 60 мин, плотность тока –  $10 \text{ A/m}^2$ , объем раствора и средний расход в каждой секции – 5 л и 288 л/ч соответственно, площадь поперечного сечения межмембранного канала (активная площадь мембраны) –  $0,0306 \text{ м}^2$ , ширина канала –  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Образцы растворов отбирали на выходе из ячейки.

В результате проведенных исследований были получены зависимости концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  в камерах обессоливания, концентрирования и приэлектродного раствора от времени электродиализной очистки (рис. 1). Степень очистки после часового эксперимента – 80,2% от исходного количества, степень концентрирования – 1,53. Данная не самая высокая степень очистки может быть связана с несколькими факторами. Во-первых, в условиях интенсивной конкуренции между ионами при очистке многокомпонентных растворов селективность ионообменных мембран к определенным видам ионов может существенно снижаться. Это обусловлено электрохимической активностью ионов, их размером и зарядом. Во-вторых, свойства самой ионообменной мембраны (ионная проводимость, неравномерность структуры, механические дефекты) могут также повлиять на массоперенос ионов.

### Литература

- Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б. // Экология и промышленность России. 2021. Т 25. № 10. С. 4-9.
- Шестаков К.В. // Вестник ТГТУ. 2022. Т. 28. № 4. С. 628-636.

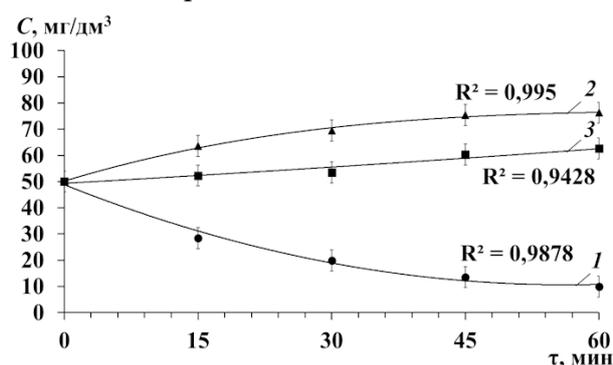


Рис. 1. Изменение концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  в камерах обессоливания (1), концентрирования (2) и приэлектродного раствора (3) в зависимости от времени электродиализной очистки

УДК 66.081.6

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ<sup>1</sup>

**Филимонова О.С., Лазарев С.И., Хорохорина И.В.**

ТГТУ, Россия 392000, г. Тамбов, ул. Советская 106/5, помещение 2;

e-mail: [nauka2613@mail.ru](mailto:nauka2613@mail.ru)

Электродеионизация является перспективным и практичным методом для очистки хромсодержащих сточных вод, способствующая устойчивому управлению водными ресурсами и защите окружающей среды.

В работе выполнено исследование изменения электропроводности растворов, содержащих ионы Cr (VI), в составе дихромата в процессе электродеионизационного разделения в зависимости от плотности тока. В начальный момент времени электропроводность растворов составляла 14 мкСм/см (раствор 1) и 42 мкСм/см (раствор 2).

Эксперимент проводился на установке, описанной в работе [1]. Модуль электродеионизации включал катод, анод, ячейки для концентрированного и обессоленного растворов. Внутреннее пространство ячеек было заполнено смесью ионообменных смол, состоящих из 40% катионита и 60 % анионита. Между ячейками размещались ионообменные мембраны: МК-40 и МА-41П.

На рисунке 1 представлены изменения электропроводности растворов в камере обессоленного раствора при различных значениях плотности тока, где 1 – раствор с электропроводностью 14 мкСм/см и 2 – раствор с электропроводностью 42 мкСм/см.

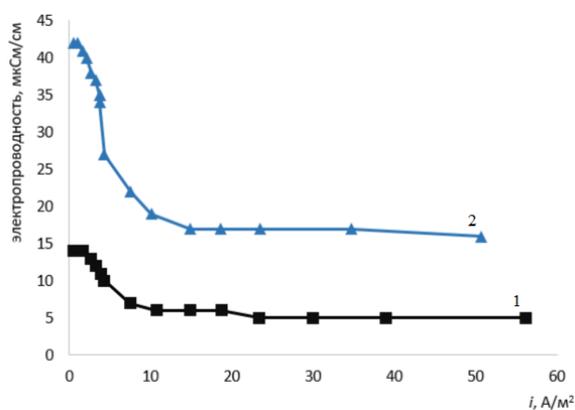


Рис. 1. Зависимости значения электропроводности растворов от плотности тока

А/м<sup>2</sup> наблюдается интенсивное снижение электропроводности. Далее интенсивность очистки выходит на плато.

Таким образом, выявленные диапазоны плотности тока для удаления загрязняющих веществ являются оптимальными.

### Литература

1. Филимонова О. С., Хорохорина И. В., Лазарев С. И., Брянкин К. В. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2024. № 2(92). С. 53-63. – DOI 10.17277/voprosy.2024.02.pp.053-063.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках проведения исследований по государственному заданию, проект № FEMU-2024-0011.

УДК 661

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

**Ваграмян Т. А., Майдан А. Н.**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [ialex98985@gmail.ru](mailto:ialex98985@gmail.ru)*

Высокоочищенный сульфат никеля используют для изготовления катодов литий-ионных аккумуляторов в качестве источника ионов никеля. От чистоты используемого сульфата никеля напрямую зависит качество литий-ионных аккумуляторов. Получают высокоочищенный сульфат никеля из отработанного электролита рафинирования меди при помощи обработки химическими реагентами [1]. Недостатком данной технологии является сложность очистки целевого продукта от примесей и многостадийность процесса.

Другой способ получения высокоочищенного сульфата никеля заключается в жидкофазной экстракции никеля из водного раствора органическим экстрагентом [2, 3]. Такой способ позволяет получать сульфат никеля высокой чистоты без применения большого количества дополнительных реагентов, однако наличие большого количества горючих веществ делает данную технологию пожароопасной.

С учётом вышеперечисленного, целью работы является разработка способа получения высокоочищенного сульфата никеля путём анодного растворения металлического никеля в растворе серной кислоты. Данный способ позволяет получать целевой продукт в одну стадию и не требует введения других химических реагентов для его очистки.

Анодное растворение никеля было произведено в концентрированном растворе серной кислоты марки ОС. Ч. путём мембранного электролиза в течение 6 часов. Измерение концентрации никеля в растворе анолита производилось каждый час. Было исследовано влияние температуры, начальной концентрации серной кислоты и плотности тока на концентрацию никеля в растворе в диапазонах 25 – 55 °С, 200 – 400 г/л и 10 – 20 А/дм<sup>2</sup> соответственно. Было замечено, что температура раствора прямо пропорциональна концентрации никеля. Тем не менее, её влияние на концентрацию оказалось наиболее слабым. Концентрации никеля в растворах, полученных при 40 °С и 55 °С, спустя каждый час электролиза имели близкие значения, в то время как в растворе, полученном при 25 °С данная величина в соответствующих промежутках времени имела более низкие значения. Выявлена прямая зависимость начальной концентрации серной кислоты и концентрации никеля в растворе. Максимальные концентрации никеля в растворе с начальными концентрациями серной кислоты 300 г/л и 400 г/л имели близкие значения. При исследовании влияния плотностей тока было установлено, что между концентрацией никеля в растворе и плотностью тока существует прямая зависимость. При этом, наивысшее значение, достигнутое при 20 А/дм<sup>2</sup> составляло около 170 г/л, а при 10 А/дм<sup>2</sup> – около 100 г/л.

### **Литература**

1. *Лебедь А. Б., Акулич Л. Ф., Набойченко С. С.* Получение солей сульфата меди и никеля сернокислого на ОАО «Уралэлектромедь». Екатеринбург.: Уральский университет. 2015.
2. *Маковская О. Ю., Колмачихина О. Б., Лобанов В. Г., Польшгалов С. Э.* Теория гидрометаллургических процессов. Екатеринбург.: Уральский университет. 2022.
3. Способ получения высокоочищенного гидратированного сульфата никеля: пат. WO 2020/061639 Российская Федерация. Заявл. 26.09.2019; опубл. 02.04.2020.

## **ИНФОРМАЦИОННЫЕ СПОНСОРЫ**

*Журнал «Практика противокоррозионной защиты»*

<http://www.corrosion-protection.ru>

*Российское общество гальванотехников и специалистов в области  
обработки поверхности*

<http://galvanicrus.ru>

<https://polukarov.phyche.ac.ru>

**Тезисы докладов**  
**III Международной конференции «Фундаментальные и прикладные**  
**вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и**  
**защиты металлов и сплавов»,**  
**памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарлова.**  
**26-27 ноября 2024 г.**

ISBN 978-5-6040217-5-0



9 785604 021750 >