

ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 28 № 3
2023**

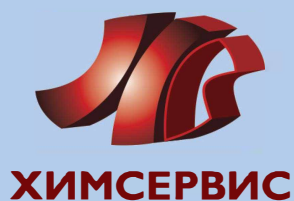
THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.28. Iss.3



Автономная некоммерческая организация
**“Центральный научно-исследовательский институт
коррозии и сертификации”**

- ✓ **Испытания и сертификация продукции и материалов для топливно-энергетической, газовой, строительной, химической и других отраслей промышленности:**
 - санитарные разрешения;
 - сертификаты соответствия;
 - пожарные сертификаты;
 - паспорта экологической безопасности;
 - разработка и утверждение Планов ликвидации аварийных ситуаций;
 - разработка и регистрация ТУ;
 - проведение сертификационных испытаний
 - проведение испытаний, обследований, экспертиз с выдачей заключения.
- ✓ **Проведение исследовательских работ в области коррозии, электрохимии и материаловедения:**
 - автоклавные коррозионные и коррозионно-механические испытания и исследования материалов в водных и газовых средах (CO_2 , Ar, N_2 , H_2S) при температурах до 320 °C и давлениях до 160 атм любой продолжительности;
 - количественное экспресс-определение коррозионных показателей металлов, сплавов, покрытий, конструкционных материалов в водных, технологических средах, грунтах и атмосфере, в лабораторных, производственных и натурных условиях с использованием портативных высокочувствительных приборов и оригинальных методик;
 - определение коррозионности водно-органических охлаждающих жидкостей;
 - коррозионный мониторинг систем кондиционирования воздуха, тепло-водоснабжения в лабораторных и эксплуатационных условиях;
 - определение эффективности средств противокоррозионной защиты конструкционных материалов.
- ✓ **Услуги в области охраны интеллектуальной собственности и авторского права:**
 - регистрация товарных знаков;
 - регистрация промышленных образцов;
 - регистрация изобретений;
 - авторское право.
- ✓ **Разработка, выбор оптимальных технологий, поставка материалов для противокоррозионной защиты продукции машиностроения и производственных объектов:**
 - ингибиторов коррозии: летучих, для водных сред, кислотного травления, моющих, дезинфицирующих, пассивирующих составов, изолирующих покрытий, автоконсервантов, преобразователей ржавчины;
 - систем защитных лакокрасочных покрытий для металлоконструкций, находящихся в любом состоянии, при необходимости исключая абразивоструйную обработку путем использования ингибирующих грунтовок;
 - коррозионное обследование, производство противокоррозионных работ на промышленных объектах;
 - технологический аудит.

АНО «ЦНИИКС»
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29 стр. 2
Тел.: 8-985-776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
www.cartec-com.ru



КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Компания «Химсервис» уже более 25 лет разрабатывает и производит оборудование для катодной защиты от коррозии подземных трубопроводов и резервуаров, а также металлоконструкций морских сооружений.

Продукция компании «Химсервис» выпускается под торговой маркой **МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**. На сегодняшний день предприятие производит более 50 наименований продукции для систем ЭХЗ и диагностики подземных трубопроводов.

Анодные заземлители Менделеевец®, контрольно-измерительные пункты, электроды сравнения, датчики коррозии и другое оборудование надёжно работают на объектах нефтегазовой отрасли и жилищно-коммунального хозяйства.

Компания «Химсервис» уделяет основное внимание качеству продукции и стремится к максимальной локализации всего цикла производства.



Продукция сертифицирована по требованиям ЕАЭС, СДС ИНТЕРГАЗСЕРТ, ГАЗСЕРТ, ПАО «Транснефть» и имеет подтверждение Минпромторга РФ о производстве продукции на территории России.



Прибор для припайки кабельных выводов ПКВ «Менделеевец».
Надёжный контакт с малым сопротивлением



Регистратор ИР-2М
с возможностью измерения
поляризационного потенциала



Инновационная продукция –
магнетитовые аноды

Полный цикл производства анодов,
включая цех литья магнетита

МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®
ЗАРЕГИСТРИРОВАННАЯ ТОРГОВАЯ МАРКА

www.химсервис.com



КАТОДНАЯ ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ

8 (800) 201-44-77
op@ch-s.ru

Уважаемые коллеги!

Оргкомитет III Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова, приглашает Вас и Ваших коллег принять участие в работе Конференции, которая будет проходить 28-29 ноября 2023 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.



Ю.М. Полукаров

На конференции планируется работа следующих секций.

1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
3. Защита металлов и обработка поверхности.
4. Современные электрохимические процессы и технологии.

Научная программа Конференции будет включать пленарные, ключевые и устные доклады. По итогам конференции будет издан Сборник тезисов. Материалы конференции также будут размещены на сайте РИНЦ (www.elibrary.ru). Кроме того, авторам докладов по решению Программного комитета будет предложена публикация расширенных материалов докладов в профильных журналах.

С более подробной информацией о Конференции Вы можете ознакомиться на официальном сайте www.polukarov.lsp.ru, где уже открыта регистрация участников.



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 28 № 3 2023 г.

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

Выходит 4 раза в год
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса
России»
– индекс 87750, 88009

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Издатель
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Издателя:
Москва, Ленинский проспект,
дом 29, стр. 2
Почтовый адрес:
119071 г. Москва, а/я 64
Тел. (985) 776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты»

Редакционная коллегия

АКОЛЬЗИН Андрей Павлович (главный редактор),
доктор технических наук, профессор, Генеральный директор
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

ПОЛЯКОВ Николай Анатольевич (зам. главного
редактора), кандидат химических наук, директор АНО
«ЦНИИКС», заведующий лабораторией Института
физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Российская Федерация

АБРАШОВ Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

АНДРЕЕВ Николай Николаевич, доктор химических наук,
заведующий лабораторией Института физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

АНУФРИЕВ Николай Геннадиевич, кандидат химических
наук, ведущий научный сотрудник Института физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

ГРОЙСМАН Алик, кандидат химических наук, председатель
Ассоциации инженеров-химиков и химиков Израиля, г. Тель-
Авив, Израиль; профессор Израильского технологического
института Технион, г. Хайфа, Израиль

КАЛУЖИНА Светлана Анатольевна, доктор химических
наук, профессор Химического факультета Воронежского
государственного университета, г. Воронеж, Российская
Федерация

МИНЕЕВА Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор Государственного университета по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

РЕФОРМАТСКАЯ Ирина Игоревна, доктор химических наук,
профессор Академии Государственной противопожарной
службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

ТИМОНИН Виктор Алексеевич, доктор химических
наук, профессор Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ФАМ Зуи Нам, кандидат химических наук, Заместитель
Генерального директора по науке Российско-Вьетнамского
Тропического научно-исследовательского и технологического
центра (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Вагапов Руслан Кизитович, доктор технических наук,
начальник лаборатории Корпоративного научно-технического
центра коррозионного мониторинга и защиты от коррозии
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, Российская Федерация

Бугай Дмитрий Ефимович, доктор технических наук,
профессор Уфимского государственного нефтяного
технического университета, г. Уфа, Российская Федерация

Заведующая редакцией
АКОЛЬЗИНА Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК»

Выпускающий редактор
НАРКЕВИЧ Екатерина Николаевна

Технический редактор
ГЛУХОВ Вячеслав Геннадьевич



THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION

Volume 28 Issue 3 2023

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year
Published 1996 – present

“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009

Founder
CARTEC, LLC

Publisher
CARTEC, LLC

Registered by Press Committee of the
Russian Federation

License No. 015777
issued 26.02.1997

Address of the Publisher:
build. 2, 29, Leninskii av.,
Moscow, Russian Federation
Postal address:
PO Box 64, Moscow, 119071 Russian
Federation
Tel.: +7(985) 776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion
Protection”, journal

Editorial Board

Andrey P. AKOL'ZIN (editor-in-chief),
Doctor of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC, LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. POLYAKOV (deputy editor-in-chief), Ph.D. in
Chemistry, Director of Independent Non-Profit Organization
“Central Research Institute for Corrosion and Certification”,
Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian
Federation

Alexey A. ABRASHOV, Ph.D. in Technical Sciences, assistant
professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Nikolay N. ANDREEV, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. ANUFRIEV, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Alec GROYSMAN, Ph.D. in Physical Chemistry and Corrosion,
chairman of the Israel Association of Chemical Engineers and
Chemists, Tel Aviv, Israel; Technion (Israel Institute of Technology),
Haifa, Israel

Svetlana A. KALUZHINA, Doctor of Chemistry, Professor of
Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian
Federation

Nadezhda Ya. MINEEVA, Doctor of Geography, Professor, State
University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Irina I. REFORMATSKAYA, Doctor of Chemistry, Professor,
Academy of the State Fire Service, EMERCOM of Russia, Moscow,
Russian Federation

Viktor A. TIMONIN, Doctor of Chemistry, Professor, Dmitry
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation

Duy Nam PHAM, Ph.D. in Chemistry, Deputy General Director for
science, Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology
Centre, Hanoi, Vietnam

Ruslan K. Vagapov, Doctor of Technical Sciences, Head
laboratories of the Corporate Scientific and Technical Center for
Corrosion Monitoring and corrosion protection OOO Gazprom
VNIIGAZ, Moscow, Russian Federation

Dmitry E. Bugai, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ufa
State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

Managing Editor

Alla V. AKOL'ZINA, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC, LLC

Copy Editor

Ekaterina N. NARKEVICH

Setting and Design

Vycheslav G. GLUKHOV



В номере:

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

А.А. Абрашов, Е.А. Желудкова, А.А. Петрушина, Н.С. Григорян, А.В. Сундукова,
Т.А. Ваграмян, О.Ю. Графов

Защитные конверсионные нанопокрyтия на горячеоцинкованной стали..... 7

Н.К. Дадашова, В.М. Аббасов, Э.А. Мамедов, Д.Б. Агамалиева, А.Г. Талыбов

Исследование бактерицидных свойств амидов на основе природной нефтяной кислоты и аминов..... 18

А.С. Калиниченко, И.Д. Тычинская, В.Л. Басинюк

Технологический цикл механической обработки подложек чипов кремний на сапфире..... 27

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

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

Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений..... 34

В.Л. Филиппов, А.В. Руднев

Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне..... 48

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 58

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Информация по подготовке статей размещена на сайте:
<http://www.corrosion-protection.ru>.

Редакция журнала не несет ответственность за
достоверность информации рекламных материалов



Contents:

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

A.A. Abrashov, E.A. Zheludkova, A.A. Petrushina, N.S. Grigoryan, A.V. Sundukova,
T.A. Vagramyan, O.Yu. Grafov

Protective conversion nanocoatings for hot-dip galvanized steel..... 7

N.K. Dadashova, V.M. Abbasov, E.A. Mamadov, D.B. Agamalieva, A.H. Talybov

**Study of bactericidal properties amides based on natural petroleum acid and
amines..... 18**

A.S. Kalinichenko, I.D. Tychinskaya, V.L. Basinyuk

**Technological cycle of mechanical processing of silicon-on-sapphire chip
substrates..... 27**

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

V.G. Glukhov, I.G. Botryakova, N.A. Polyakov

**Effect of stearic acid and 1-dodecanethiol on the superhydrophobic properties
of electrochemical copper coatings obtained under diffusion limitations..... 34**

V.L. Filippov, A.V. Rudnev

Copper deposition via galvanic replacement in a CuCl solution in ethaline..... 48

SERTIFICATION..... 58

ATTENTION TO AUTHORS

Information on the preparation of articles is posted on the website:
<http://www.corrosion-protection.ru>.

The editorial board of the journal is not responsible for the
accuracy of the information of advertising materials



Подписка на 2024 год начинается!

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты». Подписаться на журнал можно во всех отделениях связи России и стран СНГ:

- объединенный каталог «Пресса России»
– индекс 87750, 88009.

Стоимость годовой подписки печатной версии – 6600 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Стоимость годовой подписки электронной версии журнала – 7200 рублей, в том числе НДС (20%).

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (985) 776-10-21.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Практика противокоррозионной защиты» входит в утвержденный ВАК Министерства науки и образования РФ перечень научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по всей номенклатуре химических и химико-технологических специальностей, а также входит в международные базы данных Chemical Abstracts Service (CAS) и Ulrich's Periodicals Directory.



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1

**Защитные конверсионные нанопокрyтия на горячеоцинкованной
стали**

**А.А. Абрашов¹, Е.А. Желудкова¹, А.А. Петрушина¹, Н.С. Григорян¹,
А.В. Сундукова¹, Т.А. Ваграмян¹, О.Ю. Графов²**

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация. В процессе выполнения работы были исследованы физико-химические и механические свойства покрытий для поиска достойной альтернативы хроматным покрытиям. Выявлено, что исследуемые цирконий- и церий-, лантансодержащие покрытия способны выдерживать воздействия как высоких, так и низких температур без ухудшения защитных характеристик. Установлено, что толщина цирконийсодержащих покрытий составляет 170 нм, а толщина церий-, лантансодержащих покрытий – 210 нм. Следует отметить, что толщина хроматных слоев значительно выше и находится в диапазоне 200...1000 нм. Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают церий-, лантансодержащие покрытия, сформированные из раствора, содержащего сульфат марганца – 82 ч до появления первых очагов «белой» коррозии, что выше регламентируемого международными стандартами времени до появления первых очагов «белой» коррозии для хроматных покрытий. Установлено, что цирконийсодержащие покрытия подходят в качестве адгезионного подслоя перед нанесением ЛКП.

Ключевые слова: обработка горячеоцинкованной поверхности, защита от коррозии, конверсионные покрытия, церий-, лантансодержащие покрытия, цирконийсодержащие покрытия, бесхроматная пассивация.

Для цитирования: Абрашов А. А., Желудкова Е.А., Петрушина А. А., Григорян Н. С., Сундукова А. В., Ваграмян Т. А., Графов О. Ю. Защитные конверсионные нанопокрyтия на горячеоцинкованной стали // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1

Статья получена 13.07.2023, опубликована 01.09.2023.

Protective conversion nanocoatings for hot-dip galvanized steel

**A.A. Abrashov¹, E.A. Zheludkova¹, A.A. Petrushina¹, N.S. Grigoryan¹,
A.V. Sundukova¹, T.A. Vagramyan¹, O.Yu. Grafov²**

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Abstract. Over the course of this work, the physicochemical and mechanical properties of coatings were investigated in order to find good alternatives to chromate coatings. It was found that zirconium- as well as cerium- and lanthanum-containing coatings are able to withstand exposure to both high and low temperatures without the degradation of their protective characteristics. It was established that the thickness of the zirconium-containing coatings amounts to 170 nm, whereas the thickness of the cerium- and lanthanum-containing coatings is 210 nm. It should be noted that the thickness of the chromate layers is much higher and is in the range of 200...1000 nm. It was also established that cerium- and lanthanum-containing coatings formed in a manganese sulfate containing solution have the best protective ability among the coatings developed – 82 hours before the appearance of the first foci of white rust, which is higher than the time until the appearance of the first centers of white rust mandated by international standards for chromate coatings. It has been established that zirconium-containing coatings are suitable as an adhesive sublayer for further paint or varnish application.

Keywords: hot-dip galvanized surface treatment, corrosion protection, conversion coatings, cerium-, lanthanum-containing coatings, zirconium-containing coatings, chromate-free passivation.

For citation: Abrashov, A. A., Zheludkova, E.A., Petrushina, A. A., Grigoryan, N. S., Sundukova, A. V., Vagramyan, T. A., & Grafov, O. Yu. (2023). Protective conversion nanocoatings for hot-dip galvanized steel. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1

Received July 13, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Цинковые покрытия широко распространены в различных областях промышленности во всем мире для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций. Вследствие невысокой коррозионной стойкости цинковые покрытия, как правило, не применяются без финишной обработки.

Наиболее распространенным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий до настоящего времени остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома [1]. Но он является канцерогеном [2, 3], в настоящее время действуют запреты на его использование в изделиях медицины, ЭВМ, а также в отраслях машиностроения [4-7].

Другим существенным недостатком процессов хромирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании (до температур 160 °C и выше) их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих в «горячих точках», например, в подкапотном пространстве автомобиля.

Для замены процесса хромирования при получении защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованной стали могут использоваться молибдатные [8, 9], ванадатные [10], кремнийсодержащие покрытия [11]. Но данные покрытия уступают по защитной способности хроматным слоям.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии оцинкованной стали, в литературе описаны соли редкоземельных металлов (РЗМ), в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [12-14].

Ещё одной возможной заменой конверсионным хроматным покрытиям могут

стать конверсионные покрытия на основе соединений циркония [15, 16].

В настоящей работе исследована возможность получения РЗМ- и цирконий-содержащих покрытий на горячеоцинкованной стали с целью замены экологически опасных процессов хромирования.

Методики экспериментов

Образцами служили пластины из горячеоцинкованной стали размеров 2×3 см.

Защитную способность покрытий определяли по ГОСТ 9.302-88 методом капли с использованием 5% раствора уксуснокислого свинца. Согласно данному методу, защитная способность покрытия оценивалась как время (в секундах) до появления продуктов коррозии цинка, что проявлялось в изменении цвета участка поверхности под каплей от серого до черного.

Для определения толщины покрытий с помощью эллипсометра Sentech SEN research 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором получали зависимости значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_d^{20}) по измеренным значениям Ψ и Δ определяло программное обеспечение прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если параметры физической модели соответствовали математической модели и не выходили за границы установленных погрешностей.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме в 3 %-м растворе $NaCl$ при скорости развертки 0,5 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали образцы горя-

чеоцинкованной стали с разрабатываемыми покрытиями. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали значения относительно н.в.э. В качестве вспомогательного использовался графитовый электрод. Для определения значений коррозионного потенциала E_{corr} и плотности коррозионного тока i_{corr} использовали метод тафельской экстраполяции. Значения E_{corr} и i_{corr} определяются как координаты точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафельских участков вольтамперограмм.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK α XM1000 (с энергией излучения 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ – для отдельных спектров элементов. Регистрация спектров проводилась полусферическим детектором-анализатором Argus. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Флуктуация положения пиков не превышала $\pm 0,3$ эВ. Положения спектров стандартизировали относительно пика C1s углеводородных загрязнений из атмосферы с максимумом при 285 эВ. Разделение спектров на компоненты проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [17]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [18], которые были скорректированы анализом солей с известным составом, а также длины свободных пробегов электронов, находящихся на этих оболочках.

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали термошоку – нагреву в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 ч при температуре 160 °С с последующим охлаждением на воздухе. После это-

го определяли их защитную способность.

Морозостойкость разрабатываемых покрытий определялась с помощью лабораторного горизонтального морозильника Arctico, в котором образцы выдерживались в течение 1 часа при температурах -30...-60 °С. После этого определялась их защитная способность.

Коррозионные испытания проводили с помощью камеры соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117. Глубину распространения коррозии от надреза оценивали непосредственно после окончания испытаний. Образцы промывали водой, просушивали фильтровальной бумагой. Затем осторожно отделяли лакокрасочное покрытие (ЛКП) от поверхности образца с помощью лезвия ножа, удерживаемого под углом к поверхности разделения между покрытием и окрашиваемой поверхностью. ЛКП размягчали с помощью специальной смывки для краски Elcon S® в соответствии с инструкцией по применению, затем удаляли с образца, осторожно поднимая отслоившееся покрытие лезвием ножа или шпателем, не повреждая зону, прилегающую к надрезу.

Глубину распространения коррозии измеряли минимум в шести точках, равномерно распределенных вдоль надреза. Значение глубины распространения коррозии от надреза определяли по среднему значению, рассчитанному с учетом максимального поражения через каждые 10 мм линии надреза (ISO 9227) [19].

Результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследования были выбраны два раствора, разработанные ранее для нанесения церий-лантаносодержащего и цирконийсодержащего конверсионных покрытий на гальванически- и горячеоцинкованную сталь [20]. Составы, растворы и параметры технологических процессов представлены в табл. 1.

Установлено, что из раствора № 1 формируются Ce, La-содержащие покрытия с защитной способностью равной 62 с. Защитная способность Zr-содержащих покрытий, сформированных из раствора № 2 составляет 75 с.

Таблица 1. Состав рабочего раствора и параметры процесса
Table 1. Composition of the working solution and process parameters

Компонент / Component	Концентрация / Concentration	
	1	2
Ce^{3+} , г/л / g/l	6,2	–
La^{3+} , г/л / g/l	3,1	–
H_2O_2 , мл/л / ml/l	10,0	–
H_2ZrF_6 , г/л / g/l	–	2,0
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, г/л / g/l	–	0,3
$MnSO_4$, г/л / g/l	2,0	2,0
Галловая кислота, г/л / Gallic acid, g/l	–	1,0
Параметры процесса / Process parameters		
pH	2,5...3,0	4,0...5,5
t , °C	40	25
Продолжительность обработки, мин / Processing time, min	2	1...2
t сушки, °C / drying temperature, °C	80	80

Методом тафелевской экстраполяции поляризационных кривых в 3 %-м растворе $NaCl$ при 20 °C определены значения коррозионного потенциала E_{corr} и плотности коррозионного тока i_{corr} (рис. 1, табл. 2). Сравнение токов коррозии цинкового покрытия с пассивирующим конверсионным покрытием показывает, что по защитной способности Zr -содержащее покрытие сопоставимо с хроматным покрытием, токи коррозии равны $4,32 \cdot 10^{-7}$ и $1,09 \cdot 10^{-7}$ А/см² соответственно.

Проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана. Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают Ce -, La -содержащие покрытия, сформированные из раствора, содержащего сульфат марганца – 82 ч до появления пер-

вых очагов «белой» коррозии (рис. 2), что выше регламентируемого стандартами ISO 9227 и ГОСТ ISO 4042-2015 времени до появления первых очагов «белой» коррозии для хроматных покрытий.

Также были проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/P образцов горячеоцинкованной стали с разрабатываемыми адгезионными покрытиями. Испытания показали, что все разработанные покрытия, по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этом случае не превышает 2,0 мм после 240 час испытаний по международному стандарту ISO 9227 (рис. 3). В то время как в отсутствие

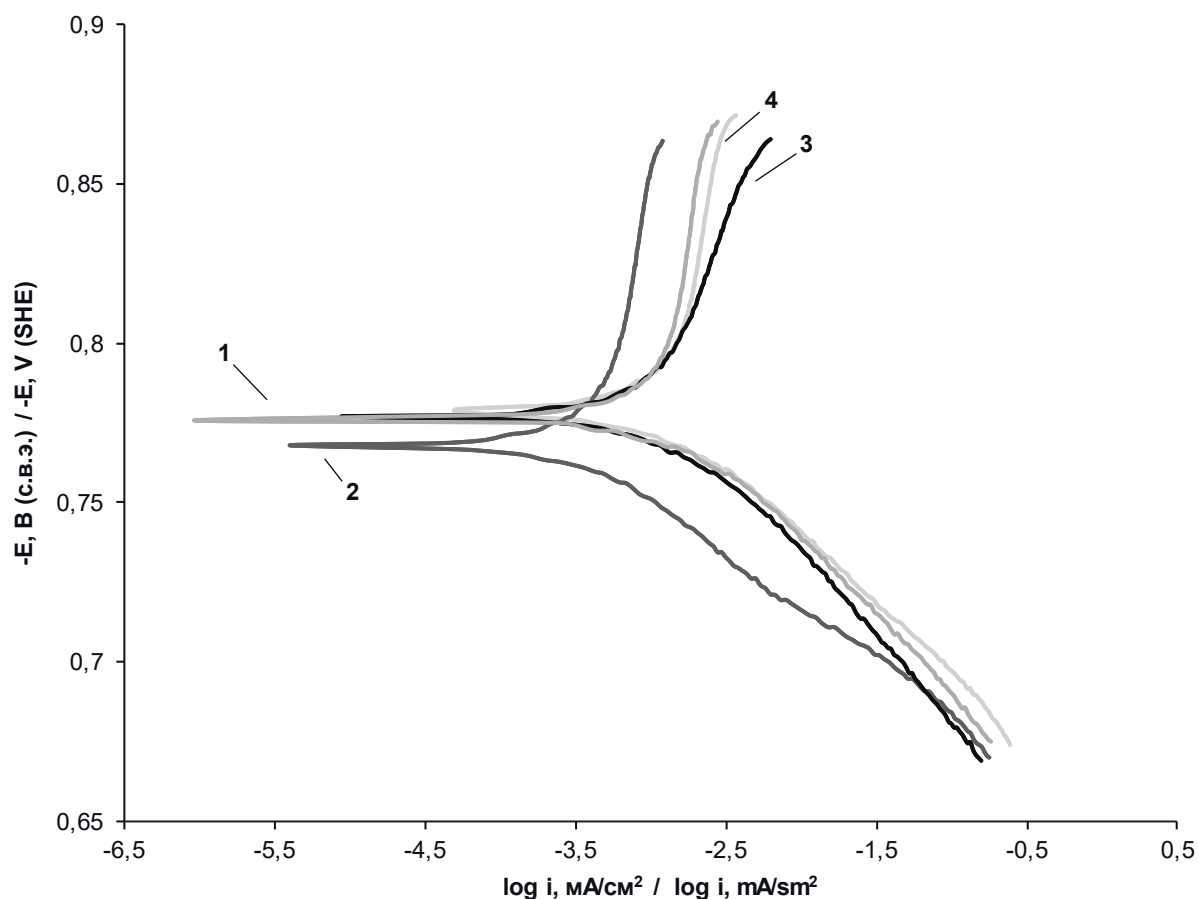


Рис. 1. Диаграммы коррозии оцинкованных образцов с конверсионным покрытием:
1 – Zr-содержащее покрытие; 2 – Ce, La, Mn-содержащее покрытие; 3 – Cr (VI)-содержащее покрытие; 4 – Zn без покрытия

Fig. 1. Corrosion diagrams of galvanized specimens with conversion coating:
1 – Zr-containing coating; 2 – Ce, La, Mn-containing coating; 3 – Cr (VI)-containing coating; 4 – Zn without coating

Таблица 2. Электрохимические показатели коррозии

Table 2. Electrochemical corrosion indicators

	E_{corr} , В (с.в.э.) / E_{corr} , V (SHE)	i_{corr} , mA/cm ² / i_{corr} , mA/cm ²	K_n , мм/год / K_n , mm/year
Zn без покрытия / Zn without coating	-0,779	$4,29 \cdot 10^{-4}$	1,243
Ce, La-содержащее покрытие / Ce, La-containing coating	-0,796	$8,74 \cdot 10^{-6}$	0,689
Ce, La, Mn-содержащее покрытие / Ce, La, Mn-containing coating	-0,777	$8,61 \cdot 10^{-6}$	0,576
Cr (VI) -содержащее покрытие / Cr (VI) - containing coating	-0,783	$1,09 \cdot 10^{-7}$	0,392
Zr-содержащее покрытие / Zr-containing coating	-0,778	$4,32 \cdot 10^{-7}$	0,415

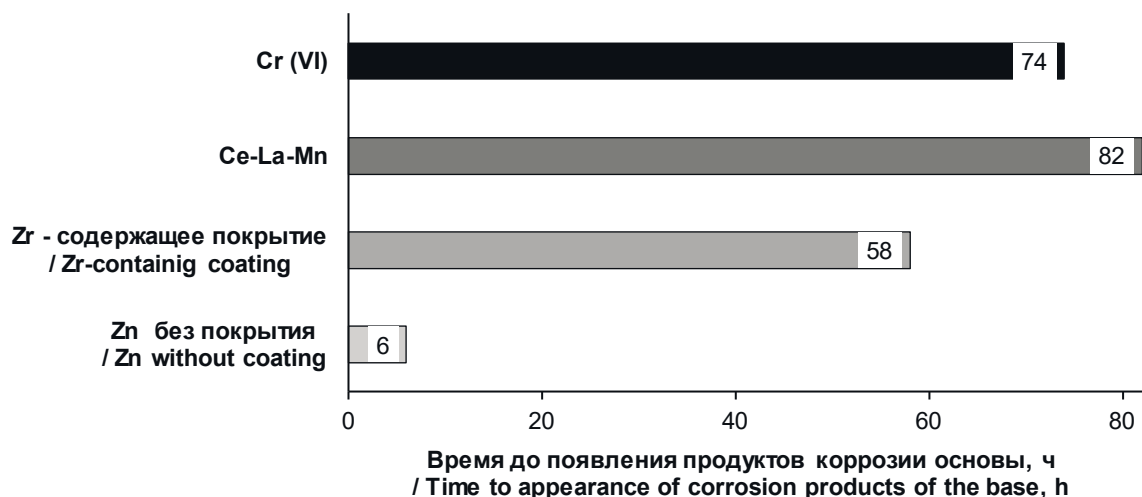


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний образцов горячеоцинкованной стали с защитным покрытием в камере соляного тумана

Fig. 2. The corrosion test results of hot-dip galvanized steel samples with a protective coating in a salt fog chamber

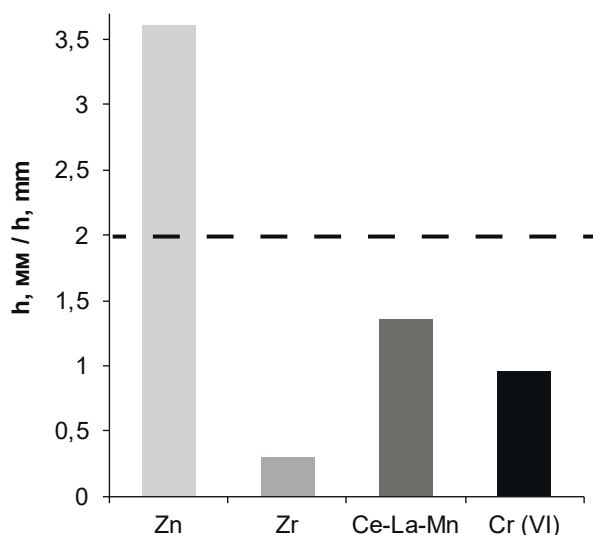


Рис. 3. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117) образцов горячеоцинкованной стали с защитным покрытием, окрашенных полиэфирной порошковой краской; h – ширина отслоения ЛКП от надрезов

Fig. 3. Corrosion test results (ASTM B117) of the pre-coated hot dip galvanized steel samples with the protective sublayer, coated with polyester powder paint; h – width of paint coating delamination from the cuts

адгезионного слоя коррозия проникает на 3,6 мм, а у хромированного цинкового покрытия – на 0,95 мм.

Эллипсометрическим методом определена толщина покрытий. Установлено, что наименьшую толщину имеют цирконий-содержащие покрытия – 170 нм, толщина церий-, лантансодержащих покрытий составляет 210 нм, что примерно в 2,5 раз меньше, чем у хроматных покрытий, и при этом не уступают им по защитной способности.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод РФЭС.

Обзорные спектры *Ce*, *La*-содержащих покрытий выявили наличие в покрытии соединений церия, лантана, цинка и кислорода.

Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие (рис. 4).

Установлено, что цинк присутствует в виде гидроксида (499,1 эВ) и оксида (496,5 эВ) (рис. 4b).

Церий (рис. 4a) присутствует в виде смеси двух оксидов CeO_2 (882,3 эВ) и Ce_2O_3 (883,1 эВ). Оксиду лантана (III) соответствует энергия 835,24 эВ.

Обзорные РФЭ спектры цирконийсодержащих покрытий выявили наличие в

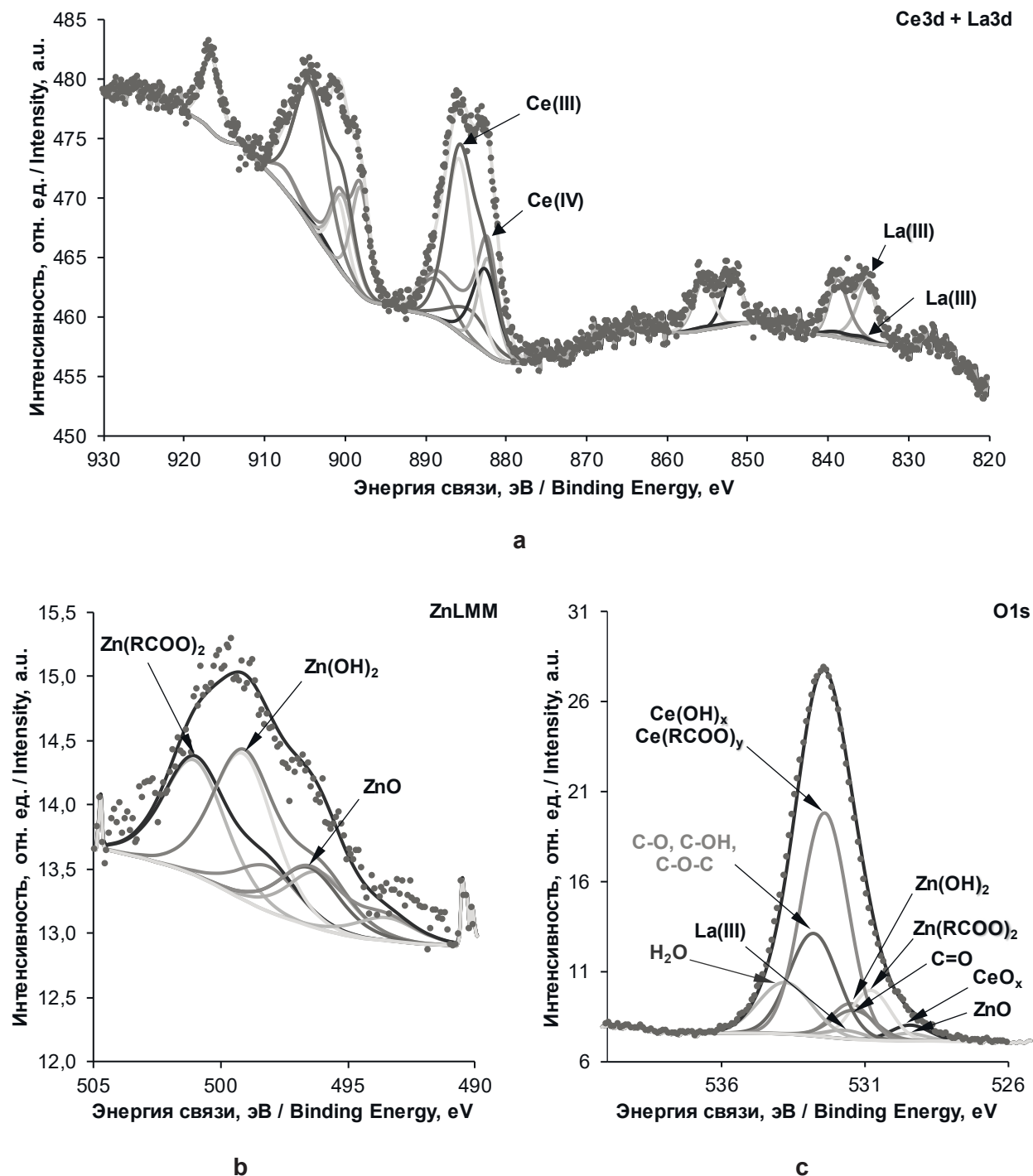


Рис. 4. Индивидуальный РФЭ спектр церия, лантана (а), цинка (b) и кислорода (c)
Fig. 4. Individual XPS spectra of cerium, lanthanum (a) zinc (b) and oxygen (c) in the coating

покрытии соединений циркония, цинка фтора и кислорода.

Установлено, что цинк присутствует в виде гидроксида (499,2 эВ) и оксида (496,8 эВ) (рис. 5b).

Максимум индивидуального РФЭ спектра циркония находится при 183,9 эВ, что

может быть следствием образования комплексов с органическими соединениями (рис. 5a). Оксиду циркония (IV) соответствует энергия 182,9 эВ.

Установлено, что в верхних слоях исследуемых покрытий не обнаружены соединения марганца. По-видимому, это

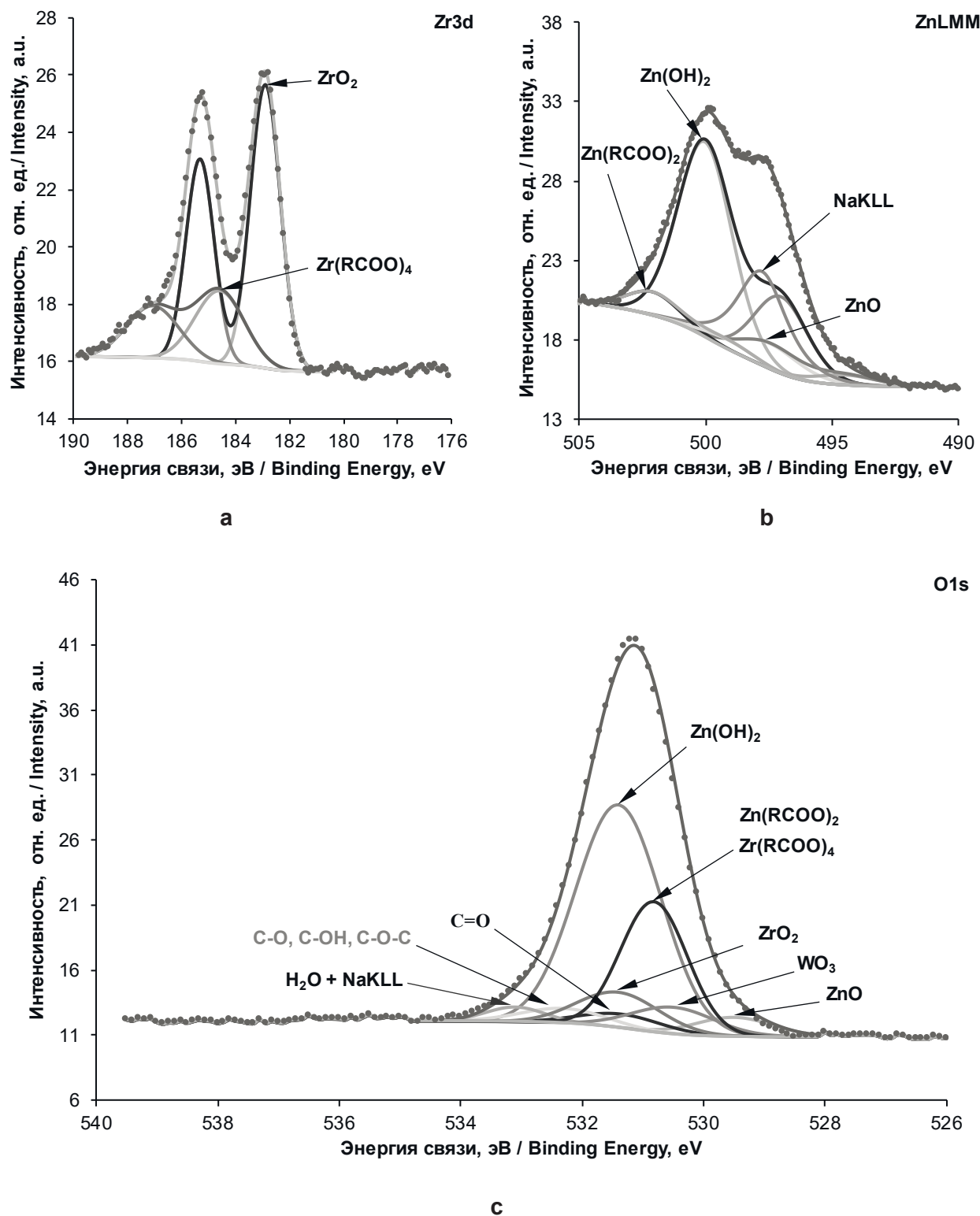


Рис. 5. Индивидуальный РФЭ спектр циркония (а), цинка (б) и кислорода (с)
Fig. 5. Individual XPS spectra of zirconium (a) zinc (b) and oxygen (c) in the coating

связано с тем, что соединения марганца создают активные центры на поверхности оцинкованной стали и не участвуют в формировании конверсионного покрытия,

что подтверждаются литературными данными [13].

С целью выявления возможности эксплуатации исследуемых покрытий в условиях

высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температуре 160 °С, 200 °С и 250 °С. Было установлено, что нагревание оцинкованных образцов с нанесенным конверсионным покрытием до 200 °С приводит к незначительному снижению защитной способности РЗМ-содержащих (с 80 до 65 с) и цирконий-содержащих (с 85 до 76 с) покрытий, в то время как хроматные покрытия практически утрачивают защитную функцию (Защитная способность 5 с). Установлено, что наибольшей термостойкостью обладают покрытия на основе соединений циркония, защитная способность термообработанных при 250 °С составила 68 с, в то время как защитная способность РЗМ-содержащих покрытий снизилась до 44 с.

Также исследовалась защитная способность покрытий после воздействия низких температур. Образцы охлаждались в течение 1 часа при температуре -30 °С, -40 °С, -50 °С. Показано, что охлаждение покрытий при данных температурах приводит к незначительному снижению защитной способности разрабатываемых покрытий.

Выводы

1. Установлено, что церий-, лантансодержащие покрытия подходят для использования в качестве самостоятельного противокоррозионного слоя.

2. Установлено, что цирконийсодержащие покрытия подходят в качестве адгезионного подслоя перед нанесением ЛКП.

3. Разработанные покрытия выдерживают воздействие высоких и низких температур без ухудшения характеристик.

4. С учетом полученных результатов данные технологии могут быть использованы для получения на поверхности оцинкованной стали конверсионных покрытий, обладающих защитными свойствами, и могут быть использованы в качестве защитно-декоративных покрытий в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

Литература

1. Alvarez C. C., Gomez M. E. B., Zavala A. H., Hexavalent chromium: Regulation and

health effects // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. – 2021. – V. 65. – P. 126729. doi:org/10.1016/j.jtemb.2021.126729

2. Zheludkova E. A., Abrashov A. A., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Vagramyan T. A. Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2019 – V. 55, № 7. – P. 1329-1334. doi:org/10.1134/S2070205119070190

3. Kerur S. S., Bandekar S., Hanagadakar M. S., Nandi S. S., Ratnamala G. M., Hegde P. G. Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 42. – P. 1112-1121. doi:org/10.1016/j.matpr.2020.12.492

4. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 «End-of Life Vehicles», Off. J. Eur. Communities: Legis., 2000. – 43, № L269, – P. 34-43.

5. Directive 2011/65/EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.

6. Directive 2011/65/EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.

7. Regulation (EC) no. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency.

8. Verbruggen H., Baert K., Terryn H., De Graeve I., Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 361. – P. 280-291. doi:org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056

9. Абрашов А. А., Григорян Н. С., Алешина В. Х., Шлома О. А. Получение черных защитно-декоративных молибденсодержащих покрытий на оцинкованной стали // Цветные металлы. – 2022. – № 9. – С. 22-27.

10. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films for med on zinc surfaces // Rare Metals. – 2011. – V. 30, №

2. – P. 146-149. doi:org/10.1007/s12598-011-0214-8

11. Абрашов А. А., Григорян Н. С., Желудкова Е. А., Ваграмян Т. А., Аснис Н. А. Кремнийсодержащий раствор для пассивации цинковых покрытий // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 10. – С. 1344-1351.

12. 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, № 4. – P. 1749-1762. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-4-22

13. Khast F., Saybani M., Dariani A. A. S., Effects of copper and manganese cations on cerium-based conversion coating on galvanized steel: Corrosion resistance and microstructure characterizations // *Journal of Rare Earths*. – 2022. – V. 40, № 6. – P. 1002-1006. doi: https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.07.015

14. 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. doi:10.25514/CHS.2020.2.18014

15. Milosev I., Frankel G. S. Review–Conversion coatings based on zirconium and/or titanium // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – P. 127-144. doi:10.1149/2.0371803jes

16. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. On the mechanism of formation of conversion titanium-containing coatings // *Coatings*. – 2020. – V. 10, № 4. – P. 328. doi:10.3390/coatings10040328

17. Shirley D. A., High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Physical Review B*. – 1972. – V. 5. – P. 4709-4713. doi:org/10.1103/PhysRevB.5.4709

18. Scotfield H., Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1976. – V. 8. – P. 129-137. doi:org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

19. ASTM D1654-08, Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments.

20. Патент РФ № 2797664.

References

1. Alvarez, C. C., Gomez, M. E. B., & Zavala, A. H. (2021). Hexavalent chromium: Regulation and health effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 65, 126729. doi:org/10.1016/j.jtemb.2021.126729

2. Zheludkova, E. A., Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Asnis, N. A., & Vagramyan, T.A. (2019). Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(7), 1329-1334. doi:org/10.1134/S2070205119070190

3. Kerur, S. S., Bandekar, S., Hanagadakar, M. S., Nandi, S. S., Ratnamala, G. M., & Hegde, P. G. (2021). Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review. *Materials Today: Proceedings*, 42, 1112-1121. doi:org/10.1016/j.matpr.2020.12.492

4. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 «End-of Life Vehicles» (2000), Off. J. Eur. Communities: Legis.

5. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).

6. Directive 2011/65/EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.

7. Regulation (EC) no. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency.

8. Verbruggen, H., Baert, K., Terryn, H., & De Graeve, I. (2019). Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 361, 280-291. doi:org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056

9. Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Aleshina, V. Kh., & Shloma, O. A. (2022). Black protective molybdate coatings obtained on galvanized steel. *Tsvetnye Metally*, 9, 22-27. doi:10.17580/tsm.2022.09.03

10. Zou, Z., Li, N., & Li, D. (2011) Corrosion protection properties of vanadium films for med on zinc surfaces. *Rare Metals*, 30(2), 146-149.

doi.org/10.1007/s12598-011-0214-8

11. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Zheludkova E.A., Vagramyan T.A., & Asnis N.A. (2019). Silicon-containing Solution for passivation of zinc coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92, 10, 1432-1438.

12. Abrashov, A. A., Sundukova, A. V., Grigoryan, N. S., Asnis, N. A., Khazanov, N. A., Chudnova, T. A., & Zheludkova, E. A. (2022). Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 11(4), 1749-1762. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-4-22

13. Khas, F., Saybani, M., & Dariani, A.A.S. (2022). Effects of copper and manganese cations on cerium- based conversion coating on galvanized steel: Corrosion resistance and microstructure characterizations. *Journal of Rare Earths*, 40(6), 1002-1006. doi:doi.org/10.1016/j.jre.2021.07.015

14. Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Kondrat'eva, N. D., Zheludkova, E. A., Miroshnikov, V. S., & Mazurova, D. V. (2020). Chromate-free passivation of galvanized steel in solution based on lanthanum nitrate.

Chemical safety science, 4(2), 198-211. doi:10.25514/CHS.2020.2.18014

15. Milosev, I., Frankel, G. S. (2018). Review—Conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 165, 127-144. doi:10.1149/2.0371803jes

16. Abrashov, A., Grigoryan, N., Vagramyan, T., & Asnis, N. (2020). On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings. *Coatings*, 10(4), 328. doi:10.3390/coatings10040328

17. Shirley, D. A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5, 4709-4713. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709.

18. Scotfield H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8, 129-137. doi:org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

19. ASTM D1654-08 (2008). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.

20. RU Patent No. 2797664.

Информация об авторах

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Желудкова Екатерина Александровна, ассистент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Петрушина Анастасия Алексеевна, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Сундукова Алина Владимировна, студент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., заведующий кафедрой, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Графов Олег Юрьевич, к.х.н., научный сотрудник, ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Aleksey A. Abrashov, Ph.D. in Technical Sciences, associate professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Ekaterina A. Zheludkova, assistant, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Anastasiya A. Petrushina, postgraduate student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Nelya S. Grigoryan, Ph.D. in Chemistry, professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Alina V. Sundukova, student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Tigran A. Vagramyan, Doctor of Technical Sciences, Head of the Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Oleg Yu. Grafov, Ph.D. in Chemistry, research associate, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-2

**Исследование бактерицидных свойств амидов
на основе природной нефтяной кислоты и аминов**

Н.К. Дадашова✉, В.М. Аббасов, Э.А. Мамедов, Д.Б. Агамалиева, А.Г. Талыбов

Институт Нефтехимических процессов имени Ю. Г. Мамедалиева,
Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, проспект Ходжалы, д. 30

e-mail: ragimli.nesrin@mail.ru

Аннотация. В настоящее время защита оборудования нефтяной промышленности от коррозии с научной, технической и экономической точки зрения остается одной из наиболее важных задач. Учитывая актуальность темы, для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от общей и микробиологической коррозии был синтезирован бактерицид – ингибитор комплексного действия. В данной работе представлен анализ результатов научных исследований в области синтеза, изучения свойств и поиска областей применения синтезированных амидов на основе аминов (анилина, бензиламина) и природной нефтяной кислоты (ПНК). Были приготовлены растворы полученных соединений в изопропиловом спирте и исследованы их свойства в качестве бактерицидного средства против сульфатредуцирующих бактерий. Растворы соединений амида бензиламина ПНК и амида анилина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 50 мг/л проявили бактерицидный эффект соответственно равный 90 и 86%, а при концентрации 150 мг/л – 97 и 90% соответственно. Раствор амида бензиламина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 250 мг/л проявляет 100%-ный бактерицидный эффект.

Было установлено, что синтезированные амиды обладают высокой бактерицидно-ингибирующей активностью в отношении сульфатредуцирующих бактерий, в связи с чем могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии в нефтяной промышленности.

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, бактерицид-ингибитор, защитный эффект, сульфатредуцирующие бактерии, амиды, природная нефтяная кислота.

Для цитирования: Дадашова Н. К., Аббасов В. М., Мамедов Э. А., Агамалиева Д. Б., Талыбов А. Г. Исследование бактерицидных свойств амидов на основе природной нефтяной кислоты и аминов // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 18-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-2

Статья получена 06.02.2023, опубликована 01.09.2023.

**Study of bactericidal properties amides based
on natural petroleum acid and amines**

N.K. Dadashova✉, V.M. Abbasov, E.A. Mamadov, D.B. Agamaliyeva, A.H. Talybov

Institute of Petrochemical Processes named after Y. H. Mamedaliyev,
30, Khojaly av., Baku, AZ 1025, Azerbaijan

e-mail: ragimli.nesrin@mail.ru

Abstract. At present, the protection of oil industry equipment from corrosion from a scientific, technical and economic point of view remains one of the most important tasks. Given the relevance of the topic, a bactericide was synthesized to protect oilfield equipment and pipelines from general and microbiological corrosion - an inhibitor of complex action. This paper presents an analysis of the results of scientific research in the field of synthesis, study of properties and search for areas of application of the synthesized amides based on amines (aniline, benzylamine) and natural petroleum acid (NPA). Solutions of the obtained compounds in isopropyl alcohol were prepared and their properties as a bactericidal agent against sulfate-reducing bacteria were studied. Solutions of the compounds of benzylamine amide NPA and aniline amide NPA in isopropyl alcohol at a concentration of 50 mg/l showed a bactericidal effect equal to 90 and 86%, respectively, and at a concentration of 150 mg/l – 97 and 90%, respectively. A solution of benzylamine amide NPA in isopropyl alcohol at a concentration of 250 mg/l exhibits a 100% bactericidal effect.

It was found that the synthesized amides have a high bactericidal-inhibiting activity against sulfate-reducing bacteria, and therefore can be used as corrosion inhibitors in the oil industry.

Keywords: microbiological corrosion, inhibitor bactericide, protective effect, sulfate-reducing bacteria, amide, natural petroleum acid.

For citation: Dadashova, N. K., Abbasov, V. M., Mamadov, E. A., Agamalieva, D. B., & Talybov, A. H. (2023). Study of bactericidal properties amides based on natural petroleum acid and amines. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 18-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-2

Received February 06, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Микробиологическая коррозия представляет собой серьезную проблему в различных отраслях промышленности [1-3]. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) являются одним из преобладающих типов бактерий, вызывающих микробиологическую коррозию [4, 5]. Коррозионное разрушение металлов в первую очередь связано с сульфид-ионами, которые могут образовывать сульфиды металлов и разрушать пассивную пленку, что приводит к коррозии.

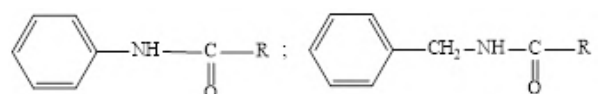
Одним из широко распространенных и эффективных методов борьбы с общей и микробиологической коррозией является применение реагентов, обладающих бактерицидными и ингибирующими свойствами [6]. Для подавления жизнедеятельности СРБ большой интерес представляют азотсодержащие соединения.

Учитывая вышеизложенное, целью данной работы является разработка новых эффективных азотсодержащих соединений на основе аминов (анилина и бензиламина) с природной нефтяной кислотой, которые расширят ассортимент

применяемых на нефтепромыслах реагентов комплексного действия.

Экспериментальная часть и анализ полученных результатов

Амиды были синтезированы на основе природной нефтяной кислоты и аминов (анилина и бензиламина) [7]. В результате реакции были получены следующие амиды:



где R – природная нефтяная кислота.

Физико-химические показатели синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Идентификация состава и структуры синтезированных амидов природной нефтяной кислоты определены методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER, Германия) на кристалле SeZn в диапазоне волновых частот 600...4000 см^{-1} .

На ИК-спектре амида анилина ПНК (рис. 1) наблюдаются следующие полосы поглощения (п.п.): при 690 см^{-1} , 749 см^{-1} , 1441 см^{-1} , 1497 см^{-1} , 1599 см^{-1} , 3037 см^{-1} колебания

Таблица 1. Физико-химические показатели синтезированных амидов

Table 1. Physical and chemical parameters of the synthesized amides

Наименование / Name	Амид анилина ПНК / Aniline amide NPA	Амид бензиламина ПНК / NPA benzylamine amide
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с / Kinematic viscosity at 50 °С, mm ² /s	61,362	95,262
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с / Kinematic viscosity at 100 °С, mm ² /s	7,5960	10,044
Температура замерзания, °С / Freezing point, °С	-18	-15
Показатель преломления, n_D^{20} / Refractive index, n_D^{20}	1,5279	1,5224

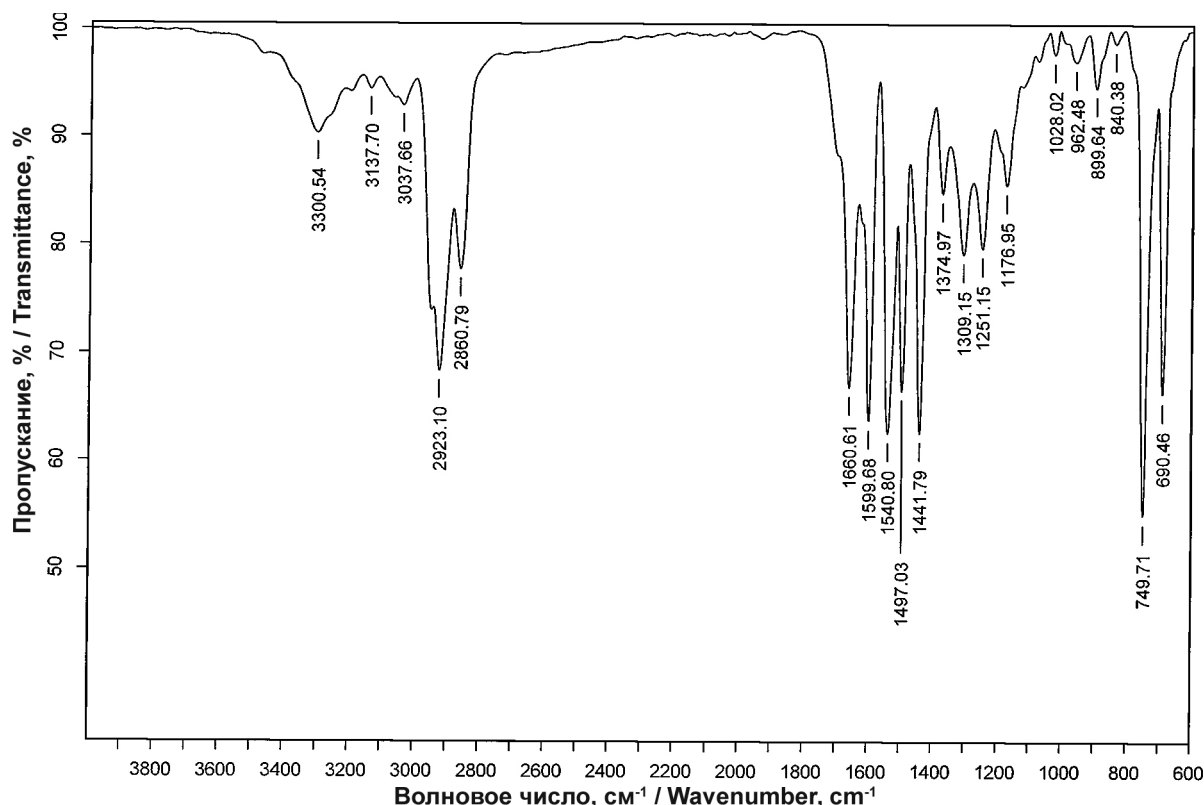


Рис.1. ИК-спектр амида анилина ПНК

Fig.1. IR spectrum of aniline amide NPA

$C-H$ связи замещенного бензольного кольца; при 1374 см^{-1} деформационные колебания $C-H$ связи CH_2 - и CH_3 - групп, при 2860 см^{-1} и 2923 см^{-1} валентные колебания $C-H$ связи CH_2 - и CH_3 - групп, при 1251 см^{-1} валентные колебания $C-N$ связи, при 1540 см^{-1} деформационные колебания $N-H$ связи, при 3137 см^{-1} и 3300 см^{-1} валентные колебания $N-H$ связи, при 1660 см^{-1} валентные колебания $C=O$ связи амида.

На 1H ЯМР-спектре (рис. 2) амида анилина природной нефтяной кислоты (δ , $CDCl_3$, 300 МГц): 0.91-0.98 (тр, $3H$, CH_3), 1.31-2.63 (мулт. $CH+CH_2+CH_3$), 4.77 (CH_2-Ph), 6.69-7.59 (мулт. $5H$, $Ar-H$), 8.10 (син. $1H$, $N-H$).

На ^{13}C ЯМР – спектре (рис. 3) амида анилина природной нефтяной кислоты (300МГц, $CDCl_3$, δ): 14.19 (CH_3), 19.68, 22.75, 29.42, 29.76, ($CH+CH_2+CH_3$), 31.98 (CH_2-Ph), 115.26, 118.66, 120.16, 120.24, 124.15, 128.88, 129.31, 138.19, 146.33 ($CH=CH$ аром.), 171.77, 172.21($C=O$).

На ИК-спектре амида бензиламина ПНК (рис. 4) наблюдаются следующие полосы

поглощения (п.п.): при 695 см^{-1} , 728 см^{-1} , 1496 см^{-1} , 1607 см^{-1} , 3030 см^{-1} деформационные колебания $C-H$ связи замещенного бензольного кольца, при 1376 см^{-1} и 1453 см^{-1} деформационные колебания $C-H$ связи $-CH_2$ и $-CH_3$ групп соответственно, при 2855 см^{-1} , 2922 см^{-1} , 2950 см^{-1} валентные колебания $C-H$ связи $-CH_2$ и $-CH_3$ групп. Кроме перечисленных полос поглощения, имеются валентные колебания $C-N$ связи при 1241 см^{-1} , при 1641 и 2064 см^{-1} валентные колебания $C=O$ и $N-H$ связей амида соответственно, при 1543 см^{-1} деформационные, а при 3278 см^{-1} валентные колебания $N-H$ связи амина.

На 1H ЯМР-спектре (рис. 5) амида бензиламина ПНК (δ , $CDCl_3$, 300МГц): 0.88-0.91 (тр, $3H$, CH_3), 1.28-2.19 (мулт. $CH+CH_2+CH_3$), 4.38-4.39 (д, CH_2-Ph , $J_{HH}=5.1\text{ Гц}$), 6.39 (син. $1H$, $N-H$); 7.24-7.33. (мулт. $5H$, $Ar-H$).

На ^{13}C ЯМР-спектре (рис. 6) амида бензиламина ПНК (300МГц, $CDCl_3$, δ): 14.17 (CH_3), 19.70- 36.90 ($CH+CH_2+CH_3$), 43.44 (CH_2-Ph), 127.33, 127.73, 128.60, 138.61, ($CH=CH$ аром.), 172.81, 173.34($C=O$).

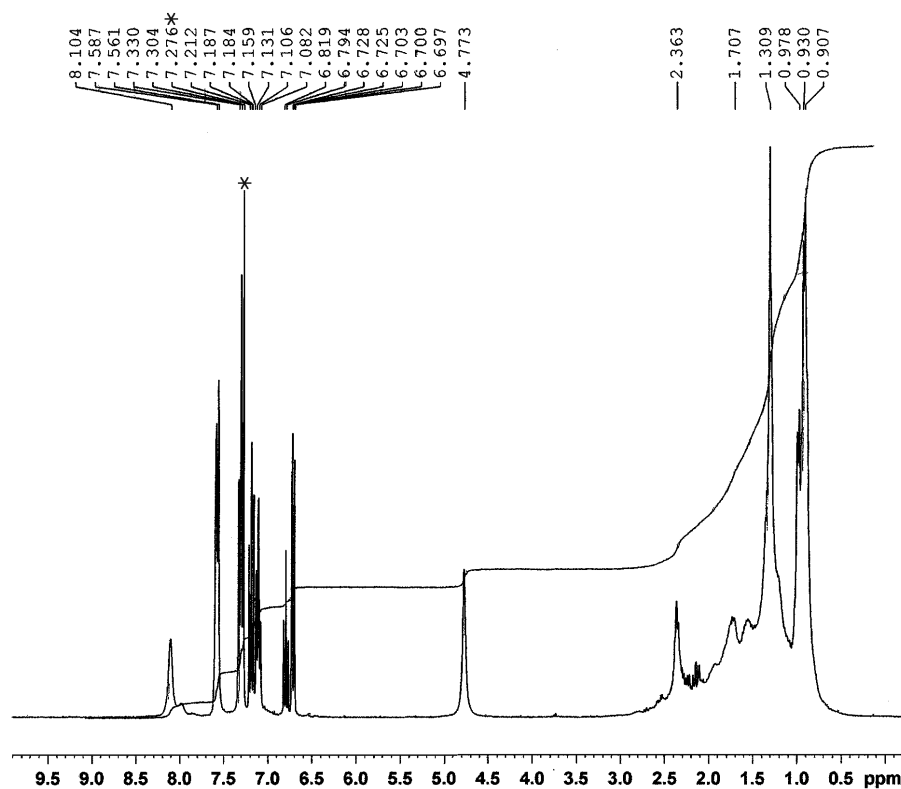


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр амида анилина ПНК
Fig. 2. ^1H NMR spectrum of aniline amide NPA

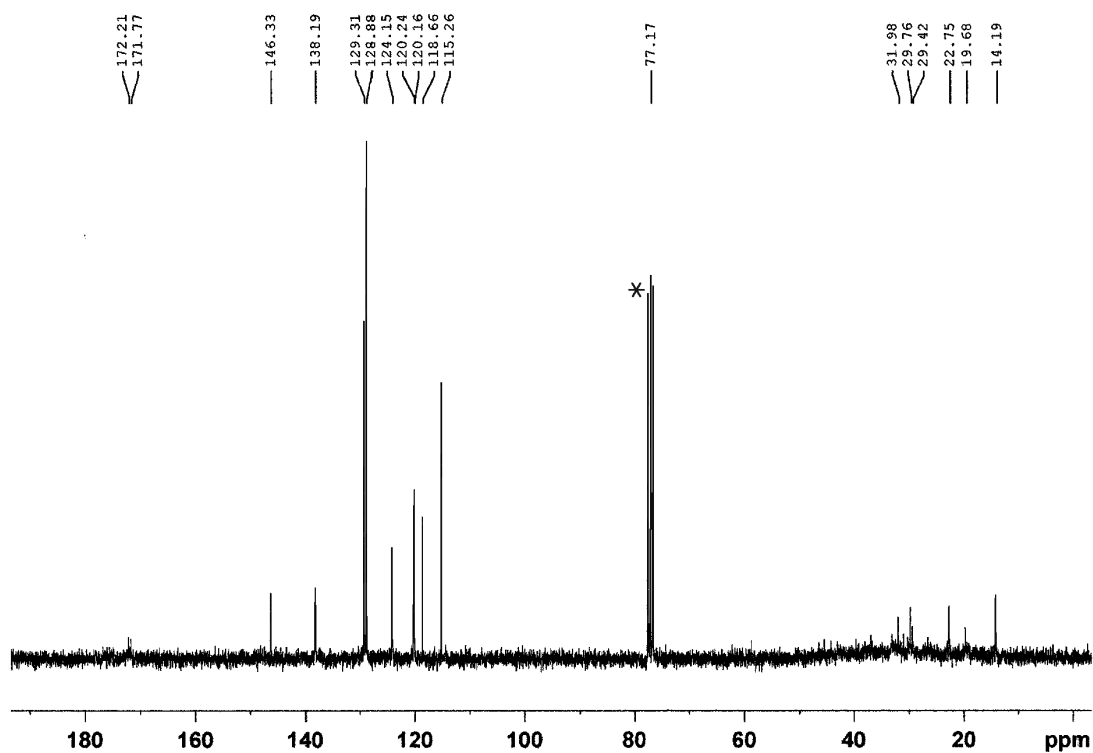


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр амида анилина ПНК
Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of aniline amide NPA

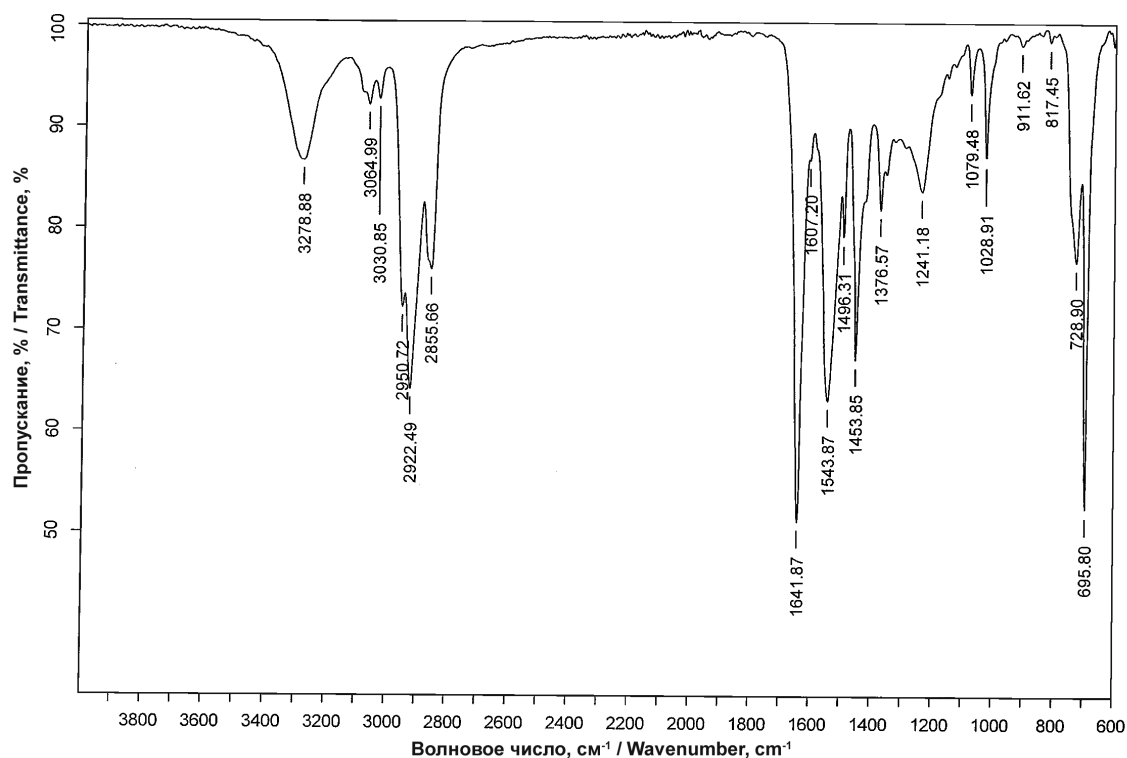


Рис. 4. ИК спектр амида бензиламина ПНК
Fig. 4. IR spectrum of benzylamine amide NPA

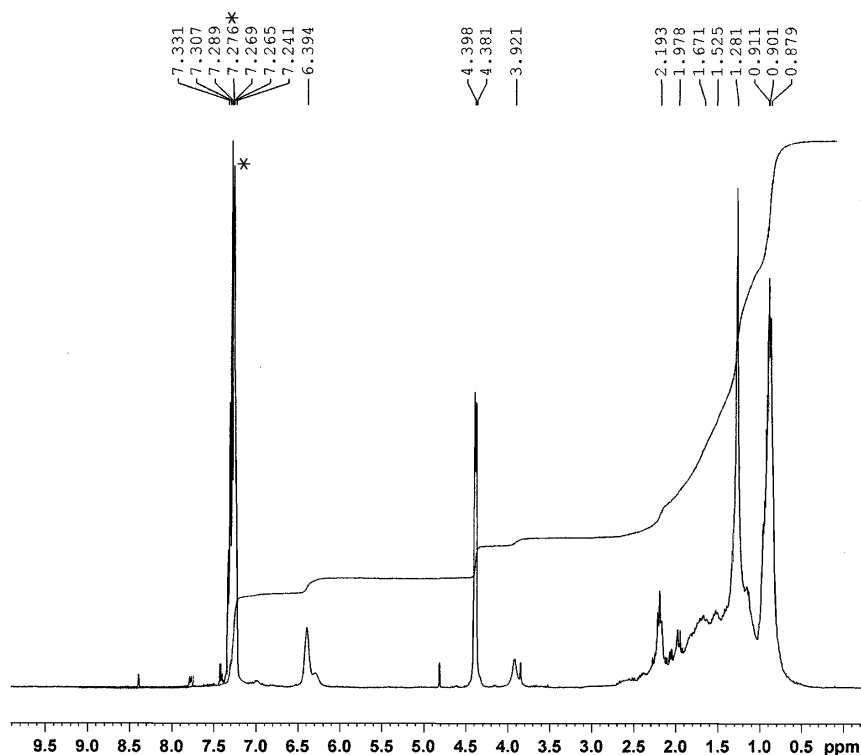


Рис. 5. ¹H ЯМР спектр амида бензиламина ПНК
Fig. 5. ¹H NMR spectrum of benzylamine amide NPA

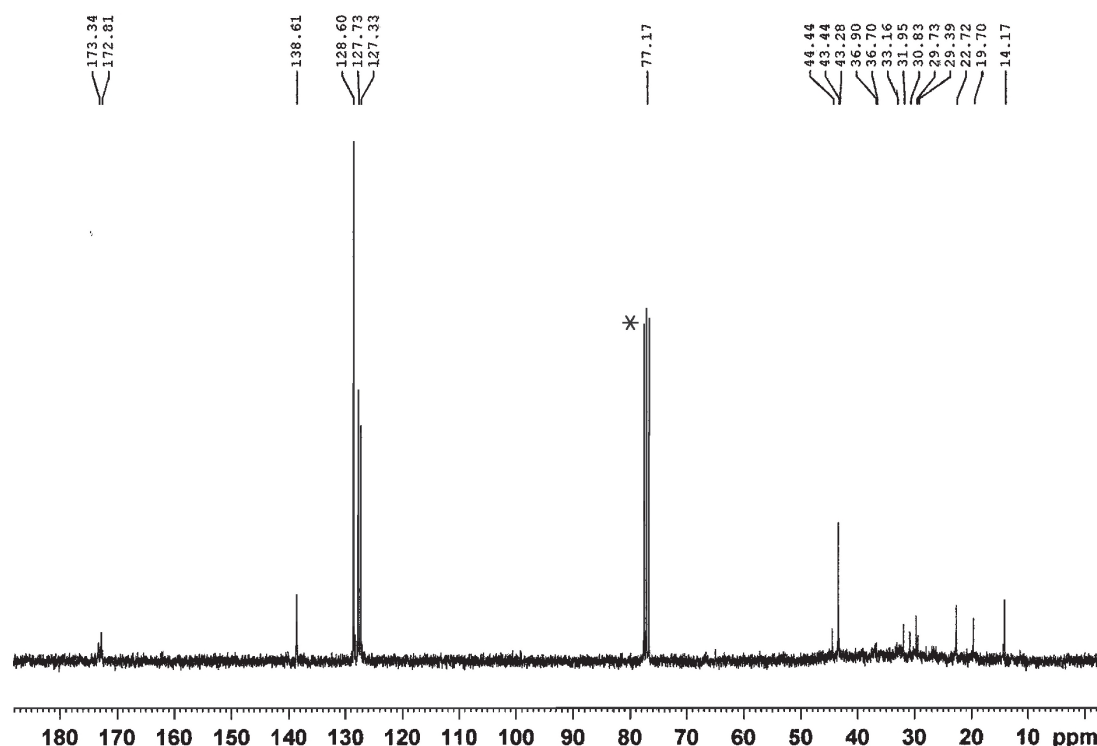


Рис. 6. ^{13}C ЯМР спектр амида бензиламина ПНК
Fig. 6. ^{13}C NMR spectrum of benzylamine amide NPA

Исследование бактерицидных свойств

Изучено влияние синтезированных соединений на жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий. В опытах использовали СРБ вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» и штамм 1143. СРБ – облигатные анаэробные бактерии, восстанавливающие сульфаты до сероводорода. Для развития СРБ наиболее подходящей средой является питательная среда Postgate В с pH в пределах 7,0...7,5 [8]. Влияние синтезированных образцов на инкубационный период СРБ изучалось в течение 14 дней. В течение первых 24 часов наблюдалось эффективное бактерицидное действие исследуемых образцов на жизнедеятельность СРБ при концентрациях 50, 150 и 250 мг/л (рис. 7).

По известной методике [9-11] были проведены исследования по выявлению бактерицидно-ингибирующих свойств синтезированных амидов. Результаты экспериментов показаны в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, растворы амидов бензиламина ПНК и анилина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 50 мг/л проявили бактерицидный эффект

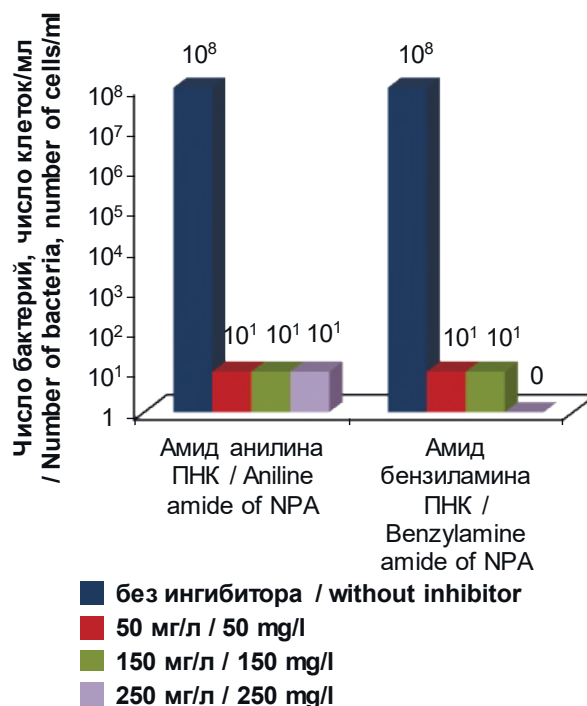


Рис. 7. Влияние образцов амидов на основе ПНК и аминов на количество СРБ
Fig. 7. Effects of samples of amides based on NPA and amines on the amount of CRP

Таблица 2. Бактерицидные свойства реагентов по итогам лабораторных испытаний
Table 2. Bactericidal properties of the reagents according to the results of laboratory tests

Условное обозначение и состав комплекса / Symbol and composition of the complex	Концентрация, мг/л / Concentration, mg/l	Число бактерий (число клеток/мл) / The number of bacteria (number of cells/ml)	Содержание H_2S , мг/л / Content H_2S , mg/l	Защитный эффект, $\sum_{бак}$, % / Protective effect, $\sum_{bac}$, %
Амид бензиламина ПНК / NPA benzylamine amide	50	101	37,5	90
	150	101	10,9	97
	250	-	-	100
Амид анилина ПНК / Aniline amide NPA	50	101	52,5	86
	150	101	37,5	90
	250	101	26	93
Контроль – I. Содержание H_2S в среде без тест-культуры 24 мг/л / Control – I. The content of H_2S in the medium without the test culture 24 mg/l				
Контроль – II. Содержание H_2S в среде с тест-культуры 375 мг/л / Control – II. The content of H_2S in the medium with the test culture 375 mg/l				
Контроль – III. Количество бактерий в питательной среде 10^8 число клеток/мл / Control – III. The number of bacteria in the medium 10^8 number of cells/ml				

соответственно равный 90 и 86%, а при концентрации 150 мг/л – 97 и 90%.

Растворы амидов анилина ПНК и бензиламина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 250 мг/л проявляют 93% и 100%-ный бактерицидный эффект соответственно. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезированные соединения проявляют высокие бактерицидные свойства.

Обсуждение результатов

Исследование бактерицидных свойств разработанных ингибиторов показало, что синтезированные амиды, растворяя плазматическую мембрану стенки бактериальной клетки, проникают в неё и подавляют рост числа СРБ в питательной среде

Postgate B. Синтезированные соединения обладают высоким бактерицидным эффектом за счёт наличия функциональных групп.

Выводы

1. Для защиты нефтепромыслового оборудования от электрохимической и микробиологической коррозии на основе природной нефтяной кислоты и аминов (анилин, бензиламин) разработан эффективный многофункциональный реагент с выходом 91...93%.

2. Изучено влияние синтезированных комплексов на микробиологическую коррозию. Защитный эффект бактерицид-ингибитора амида бензиламина ПНК при рабочей концентрации 250 мг/л составил 100%.

Литература

1. Javaherdashti R. A brief review of general patterns of MIC of carbon steel and biodegradation of concrete // *IUFS Journal Biology*. – 2009. – V. 68, № 2. – P. 65-73.
2. Coetser S. E., Cloete T. E. Biofouling and biocorrosion in industrial water systems // *Critical Reviews in Microbiology*. – 2005. – V. 31, № 4. – P. 213-232. doi:10.1080/10408410500304074
3. Gu T. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications // *Microbial and Biochemical Technology*. – 2012. – V. 4, № 4. doi:10.4172/1948-5948.1000e107
4. Kent R. K., Evans S. Metallurgical and microbial aspects of microbiologically influenced corrosion (MIC). Seattle, WA: MDE Inc., p. 98108. <http://docshare01.docshare.tips/files/6999/69999528.pdf>
5. Loto C. Microbiological corrosion: mechanism, control and impact – a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – V. 92. – P. 4241-4252. doi:org/10.1007/s00170-017-0494-8
6. Каменщиков Ф. А., Черных Н. Л. Борьба с сульфатовосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. – М.: Регулярная и хаотическая динамика, – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007. – 412 с.
7. Dadashova N. K. Synthesis of amides of aniline and benzylamine of natural petroleum acids and their use as the components of preserving fluids // *Processes of Petrochemistry and oil Refining (PPOR)*. – 2020. – V. 2, № 1. – P. 146-154.
8. Postgate J. R., Campbell L. L. Classification of *Desulfovibrio* species the non sporulating sulfate-reducing bacteria // *Bacteriological Reviews*. – 1966, – V. 30, № 4. – P. 732-738.
9. Мамедбейли Э. Г., Бабаева В. Г., Агамалиева Д. Б., Аббасова Х. А., Ибрагимли С. И. Синтез комплексов амида норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с гексилбромидом и изучение их влияния на процесс биокоррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2019, – Т. 24, № 4, – С. 41-50. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.94.4-4
10. Ибрагимова М. Д., Мамедханова С. А., Абдуллазаде А. Б., Агамалиева Д. Б.

Влияние олигометиленаарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 18-25. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2

11. Аббасов В. М., Мамедбейли Э. Г., Амагалиева Д. Б., Эфендиева Л. М., Мамедова Н. М., Агазаде Е. Дж., Агамалиев З. З. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2018. – №1 (87). – С.17-23.

References

1. Javaherdashti, R. (2009). A brief review of general patterns of MIC of carbon steel and biodegradation of concrete. *IUFS Journal of Biology*, 68(2), 65-73.
2. Coetser, S. E., Cloete, T. E. (2005). Biofouling and biocorrosion in industrial water systems. *Critical Reviews Microbiology*, 31(4), 213-232. doi:10.1080/10408410500304074
3. Gu, T. (2012). New Understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications. *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, 4(4). doi:10.4172/1948-5948.1000e107
4. Kent, R. K., Evans, S. Metallurgical and microbial aspects of microbiologically influenced corrosion (MIC). Seattle, WA: MDE Inc., p. 98108. <http://docshare01.docshare.tips/files/6999/69999528.pdf>
5. Loto, C. A. (2017). Microbiological corrosion: mechanism, control and impact – a review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 92, 4241-4252. doi:org/10.1007/s00170-017-0494-8
6. Kamenshchikov, F. A., Chernykh, N. L. (2007). *Fighting sulfate-reducing bacteria in oil fields*. Moscow: Regular and chaotic dynamics. Izhevsk: Institute of computer research.
7. Dadashova, N. K. (2020). Synthesis of amides of aniline and benzylamine of natural petroleum acids and their use as the components of preserving fluids. *Processes of Petrochemistry and oil Refining (PPOR)*, 2(1), 146-154.
8. Postgate, J. R., Campbell, L. L. (1966). Classification of *Desulfovibrio* species the non sporulating sulfate-reducing bacteria.

Bacteriological Reviews, 30(4), 732-738.

9. Mamedbeyli, E. G., Babayeva, V. G., Aghamaliyeva, D. B., & Azizbeyli, A. R. (2020). Synthesis of imidazoline based on diethylenetriamine and norborn-5-ene-2-carbonic acid and its inorganic anion complexes and its development in biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection* (3), 22-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.94.4-4

10. Ibragimova, M. J., Mamedkhanova, S. A., Abdullazade, A. B., & Mammadova,

N. M. (2020). Influence of oligomethylenary sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 18-25. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2

11. Abbasov, V. M., Mamedbeyli, E. G., & Aghamaliyeva, D. B. (2018). Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acids and their effect on microbiological corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 1(87), 17-23.

Информация об авторах

Дадашова Насрин Кямран кызы, с.н.с., Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Аббасов Вагиф Магеррам оглы, д.х.н., академик, директор, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Мамедов Эльтон Арзуман оглы, д.т.н., профессор, заведующий отделом дел Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

Агамалиева Дурна Бабек кызы, к.х.н., заведующая лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Талыбов Автандил Гусейнали оглы, д.х.н., доцент, гл.н.с., Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Nasrin K. Dadashova, senior, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

Vagif M. Abbasov, Doctor of Chemistry, Academician, Director, Institute of Petrochemical Processes named after academician Yu.G. Mammadaliyev, Baku, Azerbaijan

Elton A. Mamadov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Affairs of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Durna B. Agamaliyeva, Ph. D. in Chemistry, Head of the laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

Avtandil H. Talybov, Doctor of Chemistry, Associate Professor, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов

Объем издания: 15,25 п.л. (253 стр.)

В монографии обобщены литературные данные и результаты многолетних исследований, выполненных под руководством авторов по вопросам ингибирования коррозии углеродистой стали в сероводородных и углекислотных средах. Значительное внимание уделено разработке критериев защитной эффективности ингибиторов, особенностям кинетики и механизма разрушения стали в присутствии H_2S и CO_2 в слабокислых и близких к нейтральным минерализованным средам. Анализируется действие большого количества промышленных ингибиторов и лабораторных образцов, в том числе на основе имидазолинов, алифатических, циклических и оксиэтилированных аминов. Рассматривается их защитная эффективность, влияние на кинетику электродных реакций, бактерицидные свойства, и интегральная токсикологическая характеристика, торможение твердофазной диффузии водорода и воздействие на сохраняемость механических свойств стали в сероводородных и углекислотных средах и при совместном присутствии H_2S и CO_2 .



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-3

**Технологический цикл механической обработки подложек
чипов кремний на сапфире**

А.С. Калиниченко¹✉, И.Д. Тычинская², В.Л. Басинюк²

¹УО «Белорусский государственный технологический университет»,
Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а

²ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»,
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, д. 12

e-mail: akalinich@belstu.by

Аннотация. В статье приведены результаты исследований лезвийной обработки с использованием современных модификаций кубического нитрида бора (КНБ) подложек тонких пластин из сапфира, используемых для изготовления микросхем типа «кремний на сапфире» (КНС). Эти микросхемы ориентированы на применение, вследствие повышенных быстродействия и устойчивости к радиоактивному воздействию, в космической и специальной технике. При правильном выборе геометрии режущего инструмента, параметров оснастки и режимов резания такая обработка может быть осуществлена и позволяет получить шероховатость на уровне 20...30 нм.

Ключевые слова: КНБ, КНС, лезвийная обработка, микроэлектроника, сапфир, остаточные напряжения.
Для цитирования: Калиниченко А. С., Тычинская И. Д., Басинюк В. Л. Технологический цикл механической обработки подложек чипов кремний на сапфире // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 27-33. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-3

Статья получена 20.04.2023, опубликована 01.09.2023.

**Technological cycle of mechanical processing
of silicon-on-sapphire chip substrates**

A.S. Kalinichenko¹✉, I.D. Tychinskaya², V.L. Basinyuk²

¹Belarusian State Technological University,
13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus

²Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,
12, Academic str., 220072, Minsk, Republic of Belarus

e-mail: akalinich@belstu.by

Abstract. The article presents the results of studies of blade processing using modern modifications of cubic boron nitride (CBN) substrates of thin plates made of sapphire used for the manufacture of "Silicon-on-Sapphire" microcircuits (SOS). These microcircuits are focused on application in space and special equipment due to increased speed and resistance to radioactive exposure. With the right choice of cutting tool geometry, tooling parameters and cutting modes, such processing can be carried out and allows you to obtain a roughness at the level of 20...30 nm.

Keywords: KBN, SOS, blade processing, microelectronics, sapphire, residual stresses.

For citation: Kalinichenko, A. S., Tychinskaya, I. D., & Basinyuk, V. L. (2023). Technological cycle of mechanical processing of silicon-on-sapphire chip substrates. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28 (3), 27-33. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-3

Received April 20, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Для микроэлектроники, работающей в открытом космосе, весьма высока вероятность разрушающего воздействия потока частиц электронов и более тяжелых ядер,

а также жесткого излучения гамма- и рентгеновских лучей. При этом, для сравнения, энергия протонов на Большом адронном коллайдере составляет всего 7 ТэВ, тогда как энергия протонов в космических лучах

может достигать 300 000 000 ТэВ [1]. К одному из наиболее эффективных путей создания микросхем для таких условий можно отнести использование при их изготовлении кристаллов на базе так называемых композитов «кремний на сапфире» (КНС). Вследствие относительно небольших объемов производства микроэлектроники для космической техники, стоимость одного сложного логического микрочипа для космоса может достигать 100 тыс. долларов США [1]. К этому можно добавить, что в США существуют жесткие регламенты, устанавливающие требования к чипам класса Space или Military. Определен круг оборудования, где должны применяться такие чипы, а не обычные промышленные микросхемы. Как в Европе, так и в США существуют нормативные документы, определяющие спецификацию микроэлектроники (ЕКА руководствуется нормативом ESCC, а NASA – DSCC) [1].

При изготовлении КНС пластину из сапфира, имеющего достаточно высокую твердость, предварительно утоняют, как правило, поэтапным шлифованием и полированием, после чего на ее поверхность наносится ~1,2 мкм кремния. Затем на ней формируются кристаллы и осуществляется их отделение от пластины.

Необходимо отметить, что в наше время электроника является самой динамичной отраслью экономики в мире. Среднегодовые темпы ее роста составляют более 7% в год. Отрасли промышленности, связанные с электроникой, производят продукции на 15 триллионов долларов [2].

В связи с достаточно высокой твердостью сапфира возникают определенные технологические проблемы с его обработкой, и для её осуществления необходим более твердый режущий инструмент, чем твердосплавные резцы [3]. Кроме этого, материал имеет относительно высокую хрупкость и при его абразивной механической обработке, как правило, возникают остаточные внутренние напряжения, отрицательно сказывающиеся на служебных свойствах микросхем [2, 4-6].

Одним из перспективных путей комплексного решения этих проблем может быть лезвийная обработка тонкой пла-

стины из сапфира резцами из современных модификаций кубического нитрида бора. При этом, подбором определенной геометрии режущей кромки инструмента и режимов обработки можно обеспечить «скалывание» микрочастиц с поверхности сапфира, обеспечив не только на порядок и более повышение производительности процесса утонения пластины, но и обеспечить приемлемые для последующей суперфинишной обработки шероховатости поверхности и минимизированные остаточные напряжения.

Поэтому была поставлена задача по оценке возможностей лезвийной планаризации пластин из сапфира.

Методика исследований

В качестве базового режущего материала обработки пластины из сапфира использовался кубический нитрид бора, имеющий твердость ~750 ГПа. Скорость «резания» превышала 1000 м/мин. Для обработки была разработана и изготовлена специальная оснастка. Обработка осуществлялась на серийноизготавливаемой на ОАО «Планар» установке ЭМ 2090, ориентированной на утонение полупроводниковых пластин.

Для исследований шероховатости обработанных поверхностей использовался сканирующий зондовый микроскоп HT-206 в варианте атомно-силового микроскопа (АСМ) и профилограф-профилометр TESA RUGOSURF 20, сканирующий электронный микроскоп "Mira" фирмы "Tescan".

Результаты исследований и их обсуждение

2D и 3D АСМ-изображения обработанной поверхности показан на *рис. 1*, а профиль обработанной поверхности – на *рис. 2*. Результаты контроля шероховатости приведены в *табл. 1*.

На *рис. 3* мы можем увидеть в разном приближении топографию поверхности лезвийно-обработанной подложки сапфира.

Шероховатости лезвийно-обработанной пластины и полированной стороны пластины сапфира показаны на *рис. 4*.

Исследование торцевого среза сапфи-

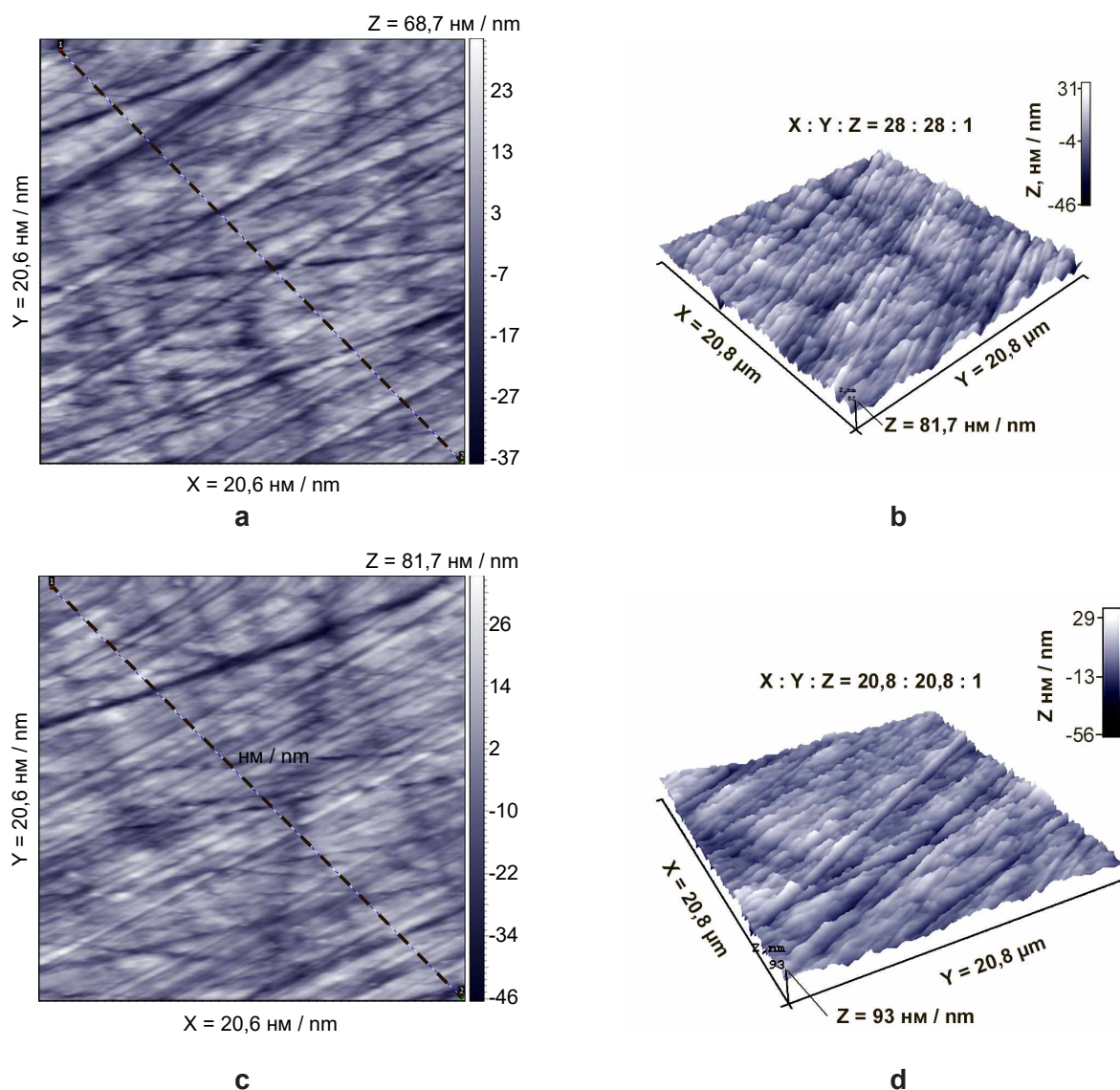


Рис. 1. 2D (а, с) и 3D (b, d) АСМ-изображения после механической лезвийной обработки
Fig. 1. 2D (a, c) and 3D (b, d) AFM images after mechanical cutting

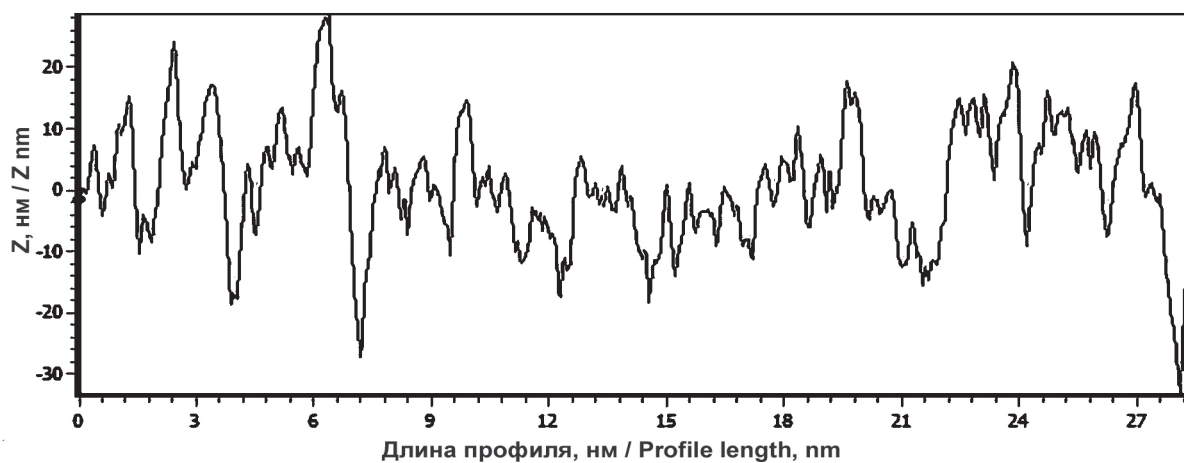


Рис. 2. Профиль обработанной поверхности после механической обработки
Fig. 2. Surface profile after machining

Таблица 1. Результаты обработки данных по шероховатости

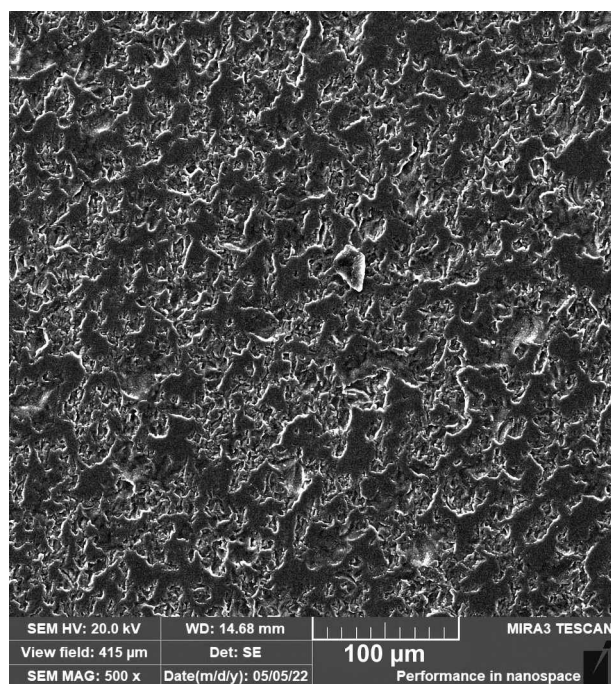
Table 1. Results of data processing on roughness

Предварительная механическая обработка / Pre-machining		Чистовая механическая обработка / Fine machining	
Профиль / Profile	Шероховатость R_a , мкм / Roughness R_a , μm	Профиль / Profile	Шероховатость R_a , мкм / Roughness R_a , μm
1	0,132	6	0,017
2	0,127	7	0,020
3	0,129	8	0,020
4	0,134	9	0,018
5	0,133	10	0,020
Среднее, мкм / Average, μm	0,131	Среднее, мкм / Average, μm	0,019
Среднее квадратическое отклонение, мкм / Standard deviation, μm	0,0029	Среднее квадратическое отклонение, мкм / Standard deviation, μm	0,0014
Коэффициент вариации, % / The coefficient of variation, %	2,2	Коэффициент вариации, % / The coefficient of variation, %	7,4

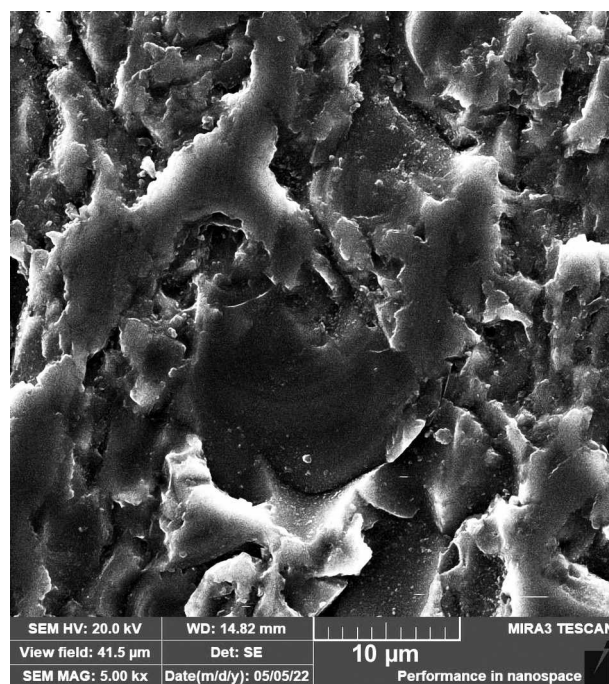
ровой пластины показало отсутствие внутренних сколов и разломов (рис. 5).

В результате проведенных исследований было также установлено, что использование современного оборудования, оснастки, режущих материалов и программно-аппаратных средств контроля и управления позволяют обеспечить утонение и планаризацию посредством КНБ поверхностей тонких пластин из сапфира. При этом, для достижения приемлемых для предварительной обработки параметров,

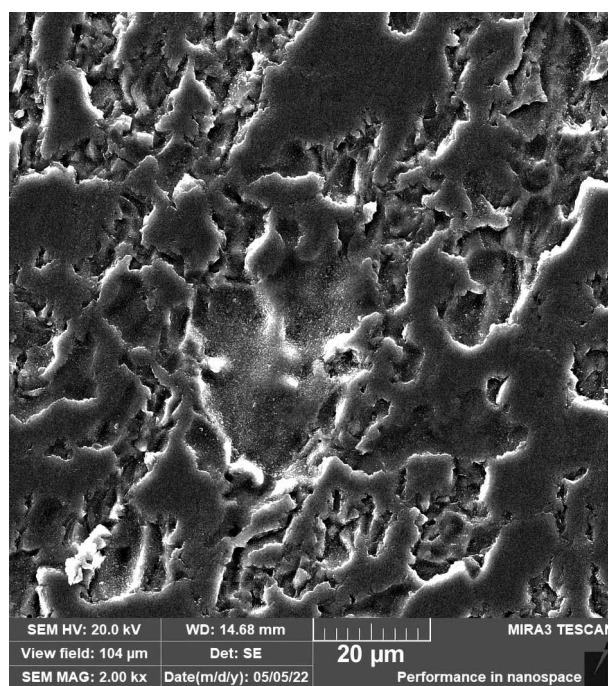
целесообразно использование высокоскоростных прецизионных электрошпинделей с аэростатическими опорами, снабженных встроенной системой оперативного контроля параметров колебаний и позволяющих обеспечить высокую плавность работы при скоростях резания лезвийным инструментом 1000 м/мин и более, а также модульных программно-аппаратных средств, позволяющих с использованием этих данных осуществить адаптивное управление параметрами функционирования электрошпинделя, специаль-



a



b



c

Рис. 3. Топография поверхности сапфира после предварительной скоростной лезвийной обработки с использованием КНБ: а – 300, b – 3000, с – 1500

Fig. 3. Surface topography of sapphire after preliminary high-speed blade processing using CBN: a – 300, b – 3000, c – 1500



Рис. 4. Шероховатости: а – лезвийно-обработанной пластины, б – полированной стороны пластины сапфира

Fig. 4. Roughness: a – blade-cut plate, b – polished side of the sapphire plate

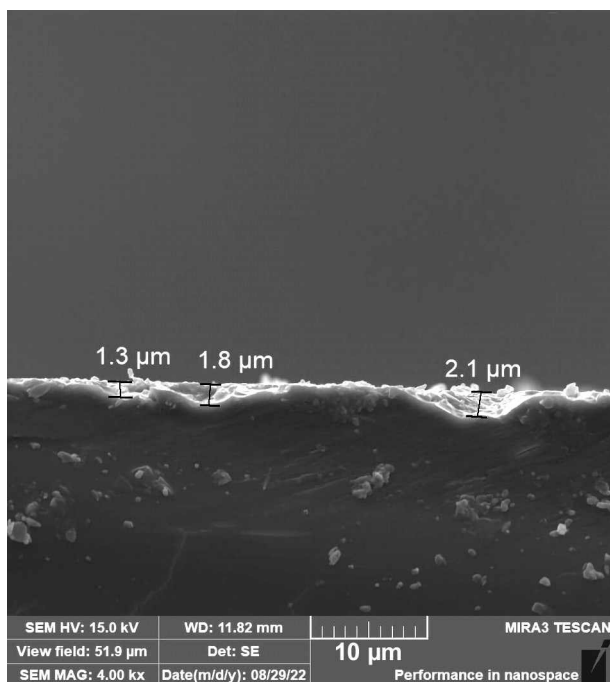


Рис. 5. Сапфировая пластина, торцевой срез

Fig. 5. Sapphire plate, end cut

ных резцовых головок и устанавливаемых на них современного режущего инструмента на основе таких материалов, как, например, кубический нитрид бора.

В рамках проводимых исследований для достижения высокой плавности и управляемой, с учетом возможных резонансов, жесткости системы «обрабатываемая заготовка–инструмент–резцовая головка–шпиндель» был разработан специальный скоростной (до 60 000 об/мин) электрошпиндель на аэростатических опорах с управляемым положением вала относительно корпуса, контролем его колебаний и регулируемой жесткостью подшипниковых опор путем изменения давления сжатого воздуха в аэростатических опорах с использованием модульных программно-управляемых средств.

Была разработана оснастка, позволяющая управлять углами резания в сочетании с обеспечением высокой жесткости системы «резцовая головка–державка–пластина КНБ». При этом был осуществлен подбор режущих углов пластины КНБ, выполненной в виде усеченного конуса.

Заключение

В статье рассмотрены современные материалы микроэлектроники типа КНБ с подложкой из пластины сапфира (КНС), используемые в аэрокосмической и военной технике, их особенности и проблемы технологий обработки, связанные с высокой твердостью. Показано, что в качестве одной из возможных технологий их обработки может быть использована лезвийная обработка режущими пластинами типа кубический карбонитрид бора (BC_2N), имеющий твердость 750 ГПа, превышающую твердость сапфира.

Было установлено, что для реализации этого подхода необходимы специализированная оснастка и оборудование, обладающее комплексом определенных свойств.

Литература

1. Микросхемы для космоса. [Электронный ресурс]: сайт. – URL: <https://academcity.org/content/mikroshemy-dlya-kosmosa> (дата обращения 03.03.2023).

2. Перспективы и тенденции развития микроэлектроники [Электронный ресурс]: сайт. – URL: <https://studopedia.org/12-3700.html> (дата обращения 03.03.2023).

3. Российская микроэлектроника для космоса [Электронный ресурс]: сайт. – URL: <http://odnako.su/hi-tech/pc-hardware/-75030-rossiyskaya-mikroelektronika-dlya-kosmosa-kto-i-chto-proizvodit> (дата обращения 03.03.2023).

4. Особенности получения инструментальных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора [Электронный ресурс]: сайт. – URL: https://studopedia.su/9_5609_osobennosti-polucheniya-instrumentalnih-materialov-na-osnove-almaz-i-kubicheskogo-nitrida-bora.html (дата обращения 03.03.2023).

5. Сверхтвердые материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора для лезвийного инструмента [Электронный ресурс]:

сайт. – URL : https://studme.org/73733/tehnika/sverhtverdye_materialy_osnove_almaz-kubicheskogo_nitrida_bora_lezviynogo_instrumenta (дата обращения 02.03.2023).

6. Синани А. Б., Дынкин Н. К., Литвинов Л. А., Коневский П. В., Андреев Е. П. Твердость сапфира в различных кристаллографических направлениях // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73, № 10. – С. 1463-1465.

References

1. Microcircuits for space. [Electronic resource]: site. – URL: <https://academcity.org/content/mikroshemy-dlya-kosmosa> (Accessed 03.03.2023).

2. Prospects and trends in the development of microelectronics [Electronic resource]: site. – URL: <https://studopedia.org/12-3700.html> (accessed 03.03.2023).

3. Russian microelectronics for space [Electronic resource]: site. – URL: <http://odnako.su/hi-tech/pc-hardware/-75030-rossiyskaya-mikroelektronika-dlya-kosmosa-kto-i-chto-proizvodit> (accessed 03.03.2023).

4. Features of obtaining tool materials based on diamond and cubic boron nitride [Electronic resource]: site. – URL: https://studopedia.su/9_5609_osobennosti-polucheniya-instrumentalnih-materialov-na-osnove-almaz-i-kubicheskogo-nitrida-bora.html (accessed 03.03.2023).

5. Superhard materials based on diamond and cubic boron nitride for blade tools [Electronic resource]: site. – URL: https://studme.org/73733/tehnika/sverhtverdye_materialy_osnove_almaz-kubicheskogo_nitrida_bora_lezviynogo_instrumenta (accessed 03/02/2023).

6. Sinani, A. B., Dynkin, N. K., Litvinov, L. A., Konevsky, P. V., & Andreev, E. P. (2009). Sapphire hardness in different crystallographic directions. *Izvestiya RAN. Series Physical*, 73(10), 1463-1465.

Информация об авторах

Калиниченко Александр Сергеевич, д.т.н., директор Центра, УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Беларусь

Тычинская Ирина Дмитриевна, н.с., ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

Басинюк Владимир Леонидович, д.т.н., профессор, директор Центра, ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

Information about authors

Alexander S. Kalinichenko, Doctor of Technical Sciences, Director of the Center, Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Irina D. Tychinskaya, Researcher, Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Vladimir L. Basinyuk, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the Center, Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus



doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений

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

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

e-mail: grottopna@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению возможности использования стеариновой кислоты и 1-додекантиола в качестве гидрофобизаторов для получения супергидрофобного покрытия. Стеариновая кислота наносилась из спиртового раствора, а 1-додикантиол как из спиртового раствора, так и из паров. Для тестирования гидрофобизаторов использовалось покрытие с дендритоподобной структурой, полученное из разбавленного сернокислого электролита меднения на предельном диффузионном токе, с последующим укреплением полученных структур тонким компактным слоем металла, осажденным из того же электролита. Были оценены толщины получаемых слоёв стеариновой кислоты и 1-додекантиола, изучено влияние гидрофобизаторов на морфологию покрытия на микро- и субмикро- уровнях, измерены углы смачивания на полученных покрытиях и их устойчивость в коррозионно-агрессивной среде.

Ключевые слова: супергидрофобность, гидрофобизаторы, медь, защита от коррозии, стеариновая кислота, 1-додикантиол, электроосаждение.

Для цитирования: Глухов В. Г., Ботрякова И. Г., Поляков Н. А. Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 34-47. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Статья получена 28.06.2023, опубликована 01.09.2023.

Effect of stearic acid and 1-dodecanethiol on the superhydrophobic properties of electrochemical copper coatings obtained under diffusion limitations

V.G. Glukhov, I.G. Botryakova, N.A. Polyakov✉

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS),
bld. 4, 31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: grottopna@mail.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the possibility of using stearic acid and 1-dodecanethiol as hydrophobizers to obtain a superhydrophobic coating. Stearic acid was obtained from an alcoholic solution, 1-dodecanthiol both from an alcoholic solution and from vapors. To test hydrophobizers, a dendritic coating was used, obtained from a dilute copper plating sulfate electrolyte at the limiting diffusion current, followed by reinforcement the resulting structures with a thin layer of metal deposited at a low current. The thicknesses of the resulting layers of stearic acid and dodecanethiol-1 were estimated, the effect of hydrophobizers on the coating morphology at the micro- and submicro - levels was studied, the wetting angles on the resulting coatings and their stability in a corrosive-aggressive environment were measured.

Keywords: superhydrophobicity, hydrophobizers, copper, corrosion protection, stearic acid, dodecanthiol-1, electrodeposition.

For citation: Glukhov, V. G., Botryakova, I. G., & Polyakov, N. A. (2023). Effect of stearic acid and 1-dodecanethiol on the superhydrophobic properties of electrochemical copper coatings obtained under diffusion limitations. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 34-47. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Received June 28, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Явление супергидрофобности часто наблюдается в живой природе. Это покрытые щетинками ножки водомерок, листья лотоса, лепестки роз, крылья цикад и бабочек и многое другое. Подобные водоотталкивающие поверхности способны к самоочищению, защищают от обледенения и коррозии, снижают сопротивление в трубах и, благодаря лиофильным свойствам, способны отделять частички масла от воды.

Общепринятой характеристикой сродства поверхности к жидкости считается угол смачивания θ (рис. 1). Угол смачивания – это угол, который образуется между касательной, проведённой к поверхности фазы жидкость – газ и твёрдой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз, условно измеряемый всегда внутри жидкой фазы [1].

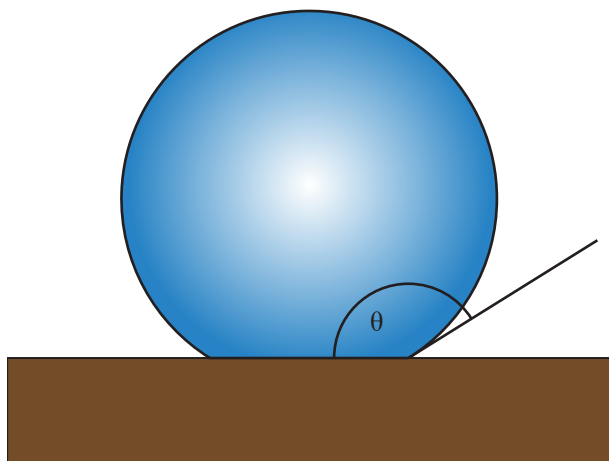


Рис. 1. Угол смачивания θ

Fig. 1. Contact angle θ

Если угол θ более 90° – поверхность считается гидрофобной, менее 90° – гидрофильной, более 150° – супергидрофобной [2].

Угол смачивания, как видно из уравнения Юнга (1) [2], зависит от соотношения поверхностных энергий между тремя фазами: твёрдое/жидкое (σ_{sl}), твёрдое/пар (σ_{sv}) и жидкое/пар (σ_{lv}):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}. \quad (1)$$

При этом поверхностная энергия на границе твёрдое/жидкость (σ_{sl}) зависит от моно-

молекулярного слоя на поверхности твёрдого тела, так как только он взаимодействует с жидкостью. Это позволяет увеличить угол смачивания нанесением тонкого слоя гидрофобизатора. В то же время, из литературных источников известно, что независимо от типа гидрофобизатора на данный момент на гладкой поверхности не удалось достичь угла смачивания, превышающего 120° [3, 4].

Достижение более высоких углов смачивания возможно на шероховатой поверхности, что объясняется соотношением Венцеля (2) [2]:

$$\cos \theta = \frac{S}{S_0} \cdot \cos \theta_0 = r \cdot \cos \theta_0, \quad (2)$$

где r – коэффициент шероховатости, S – истинная площадь поверхности, S_0 – кажущаяся площадь поверхности.

Как видно из соотношения, если изначально поверхность была гидрофобной, её гидрофобные свойства усиливаются, если же гидрофильной – усиливается гидрофильность.

При достижении критического значения шероховатости воде становится энергетически выгоднее образовать дополнительную гладкую поверхность с воздухом, вместо того, чтобы смачивать неровности поверхности. Тогда речь идёт о гетерогенном режиме смачивания (рис. 2), который описывается соотноше-

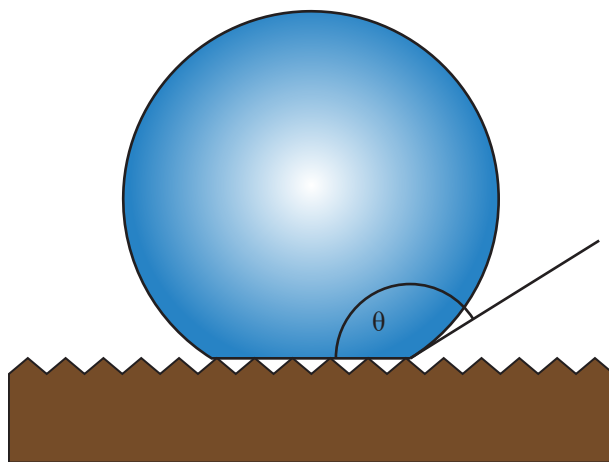


Рис. 2. Угол смачивания θ при гетерогенном режиме смачивания

Fig. 2. Contact angle θ for heterogeneous wetting conditions

нием Касси-Бакстера (3) [2].

$$\cos \theta = f \cdot r \cdot \cos \theta_0 + f - 1. \quad (3)$$

где f – доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учётом частичного заполнения неровностей.

Супергидрофобность достижима только при гетерогенном режиме смачивания. Существуют разные способы достижения необходимой шероховатости: это и влажное травление [5, 6], и травление в плазме [7], лазерное текстурирование [8], химический синтез поверхностных наноструктур [9], нанесение на поверхность твёрдых частиц золь – гель методом [10], электрохимическое осаждение дендритоподобных покрытий [11, 12] и композитов [13].

На фоне остальных электрохимические методы достижения шероховатости отличаются сравнительной экономичностью, простотой внедрения (необходимое оборудование уже есть в распоряжении большинства профильных предприятий) и возможностью масштабирования.

Целью данной работы было исследование возможности формирования сравнительно механически устойчивых супергидрофобных покрытий на основе дендритных осадков меди и влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола, как гидрофобизаторов, на их свойства.

Методики экспериментов

Формирование дендритных осадков меди

Осаждение осадков меди проводили в гальваностатическом режиме в электролите следующего состава: 0,25 М CuSO_4 (хч); 0,5 М H_2SO_4 (хч), приготовленном на дистиллированной воде.

Материалом рабочих электродов выступала медная фольга толщиной 0,2 мм, которую предварительно травили в 50% азотной кислоте.

В качестве анодов использовалась платиновая проволока или растворимые медные аноды.

Катодная плотность тока для получения дендритных осадков меди, на основе предварительно проведенных расчетов и исследований, выбиралась в диапазоне 0,25...0,5 А/см², что соответствовало осаждению металла в условиях диффузионных

ограничений.

Осаждение компактных слоев меди проводили в том же электролите при плотности катодного тока 0,01 А/см².

Полировка меди

- Для полировки поверхности меди образцы из медной фольги 1х1 см обрабатывали при плотности анодного тока 20 А/дм² в течение 2...3 минут в электролите, состоящем из 85% ортофосфорной кислоты (хч) и 2 мл/л молочной кислоты (хч). В качестве катодов использовалась медь.

Гидрофобизация

- Для гидрофобизации полученных медных покрытий использовались растворы стеариновой кислоты (хч) и 1-додекантиола (98%) концентрацией 10 ммоль/л в этиловом спирте. Обрабатываемые образцы погружались в раствор на 20 минут, а затем высушивались в потоке тёплого воздуха.

- 1-додекантиол также наносился из паров. При комнатной температуре образцы подвешивали в бюксе с навеской 1-додекантиола так, чтобы полностью закрыть дно. Как будет ясно из исследований ниже, и при выдержке в парах 15 минут, и при выдержке 85 часов адсорбировался сопоставимый слой гидрофобизатора.

Исследование морфологии поверхности осадков

- Морфология поверхности покрытий исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSMU3 с анализатором WINEDS (Германия), а также с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «SolverPro» (НТ-МДТ, Россия, г. Зеленоград).

Определение толщины слоя гидрофобизатора

- Для определения толщины слоя гидрофобизатора его наносили на полированную медь. Далее толщину гидрофобизатора определяли с помощью эллипсометрии и методом АСМ-скретчинга. В обоих случаях измерения проводили также для полированной меди без гидрофобизаторов.

В первом случае, толщину покрытий определяли с помощью эллипсометра Sentech SENresearch 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором путем получения зависимостей значений эллипсометрических параметров ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 349 до 800 нм

при угле гониометра 70° . Для расчетов была использована двухслойная модель, включающая 1 слой Друде-Лоренца (Drude-Lorentz layer) и 1 слой Таук-Лоренца (Tauc-Lorentz layer). Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям ψ и Δ (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) определялись в соответствии с подобранной компьютерной программой математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей. В измерениях определялся слой оксида меди, который вычитали из измерений образца, покрытого гидрофобизатором, чтобы определить истинную толщину плёнки последнего.

Во втором случае, сущность метода АСМ-скретчинга состояла в том, что на измеренном квадратном поле со стороной 5...10 мкм выбирался сравнительно ровный участок 2×2 мкм, с которого механически с помощью кантилевера счищался слой пленки гидрофобизатора, после чего проводилось повторное измерение большого участка и фиксировался перепад высот между неочищенной и очищенной поверхностью, который принимался за толщину слоя гидрофобизатора.

Эксперимент также проводился средствами атомно-силового микроскопа «SolverPro». Для непосредственно скретчинга использовался кантилевер NSG01 Golden silicon probes NT-MDT.

АСМ-измерения проводили на скорости 0,2 Гц (0,2 линии за секунду) в квадрате со стороной 5...10 мкм в полуконтактном режиме. Чтобы счистить слой гидрофобизатора с участка 2×2 мкм, переходили в контактный режим съёмки, а скорость увеличивали до 2 Гц (2 линий в секунду). Для очистки слоя гидрофобизатора съёмку поля 2×2 мкм проводили в данном режиме не менее 10 раз. Затем возвращались к полуконтактному режиму съёмки.

Экспериментальная часть

В ходе данной работы необходимую для достижения супергидрофобности шероховатость получали осаждением дендритов

меди на предельном диффузионном токе из разбавленного сернокислого электролита ($0,25 \text{ M CuSO}_4$; $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

Было доказано, что при плотностях тока $0,25 \dots 0,5 \text{ A/cm}^2$ при осаждении в течение 20...100 с достигается требуемая морфология поверхности – после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты поверхность образцов становилась супер-



Рис. 3. Капля на супергидрофобном дендритном медном покрытии: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с, стеариновая кислота

Fig. 3. Droplet on superhydrophobic dendritic coating of copper: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 s, stearic acid

гидрофобной.

Наиболее оптимальным было получение осадка меди при плотности $0,25 \text{ A/cm}^2$ в те-

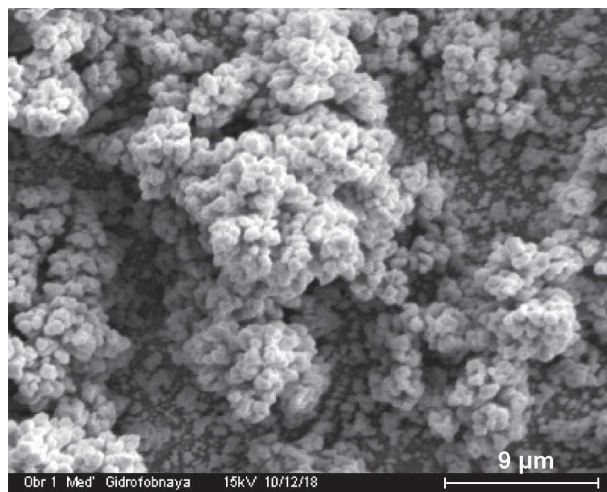


Рис. 4. СЭМ-изображение дендритного осадка меди: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с

Fig. 4. SEM-image of dendritic copper coating: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 s

чение 50 с. После гидрофобизации стеариновой кислотой угол смачивания покрытия составлял $163,9^\circ \pm 1,9^\circ$ (рис. 3).

Как можно видеть из СЭМ-изображений, покрытие действительно обладает развитой шероховатостью и представлено дендритами меди (рис. 4).

Несмотря на развитую морфологию, по-

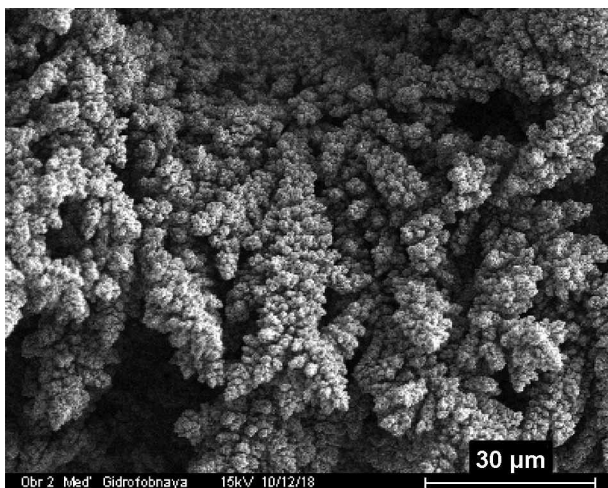


Рис. 5. СЭМ-изображение под наклоном дендритов меди ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с)

Fig. 5. Tilted SEM-image of copper dendrites ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 s)

лучаемую при осаждении подобных структур, они обладают существенным недостатком, связанным с особенностями их фрактального роста: на узком основании дендрита находятся его разветвлённые «ветви» (рис. 5), что приводит к низкой механической прочности покрытия.

Частично решить эту проблему удалось за счёт укрепления дендритов осаждением тонкого компактного слоя меди из того же электролита при плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$ в течение 20 с. Средний угол смачивания покрытий при этом снижался всего лишь на 1° , что находится в пределах погрешности (рис. 6).

Для проверки механической прочности дендритные покрытия опускали в 100% этиловый спирт и при полном смачивании подвергали обработке ультразвуком в течение 5 с. Обычное покрытие разрушалось – дендриты осыпались, обнажая гладкую подложку, покрытие с укреплёнными дендритами оставалось целым и после нанесения стеариновой кислоты становилось



Рис. 6. Капля на супергидрофобном дендритном покрытии, укрепленном компактным слоем меди: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 с, стеариновая кислота

Fig. 6. Droplet on superhydrophobic dendritic coating, reinforced with a compact layer of copper: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 s + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 s, stearic acid

супергидрофобным.

Помимо режима осаждения на морфологию супергидрофобного покрытия (и как следствие его функциональные свойства) влияет и адсорбция гидрофобизатора на поверхности. В качестве примера может служить адсорбция стеариновой кислоты на дендритах цинка, как видно на рис. 7 [11].

В данном случае гидрофобизатор значительно изменяет морфологию покрытия, образуя на поверхности «вуалеобразный» слой, хорошо различимый даже на микроуровне. Однако это не всегда так.

В нашем случае на укреплённое дендритное покрытие меди наносили два вида гидрофобизаторов: стеариновую кислоту и 1-додекантиол (рис. 8). Стеариновую кислоту только из спиртового раствора, 1-додекантиол – как из спиртового раствора, так и из паров.

Согласно СЭМ-изображениям в случае меди влияния гидрофобизаторов на морфологию поверхности зафиксировать не удалось ни на микро- (рис. 9), ни на субмикронном уровне (рис. 10).

Опираясь на СЭМ-изображения, можно предположить, что плёнки гидрофобизаторов не должны превышать нескольких десятков нанометров, а возможно представляют собой адсорбированные слои и меньшей толщины.

В частности, по данным эллипсометрии

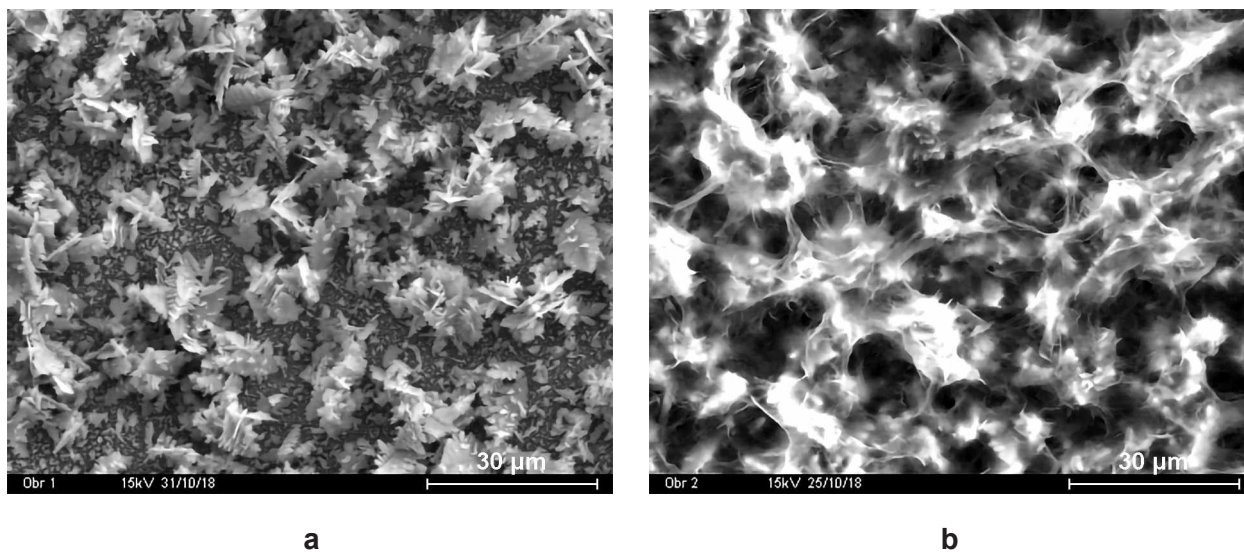


Рис. 7. СЭМ-изображение супергидрофобного дендритного цинкового покрытия [12]:
а – дендриты цинка, б – покрытие после гидрофобизации стеариновой кислотой

Fig. 7. SEM-image of superhydrophobic dendritic zinc coating [12]: a – zinc dendrites,
b – coating after hydrophobization by stearic acid

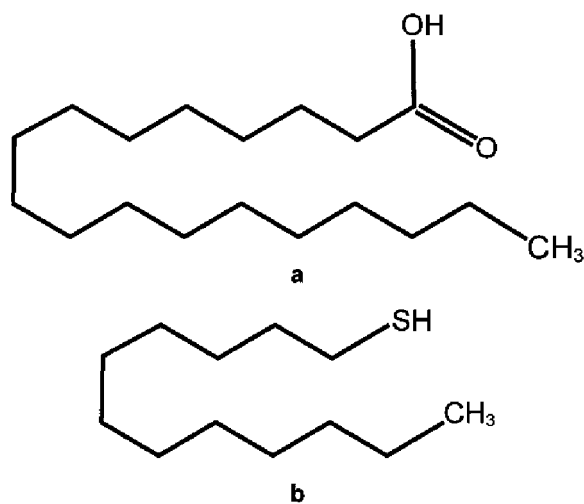
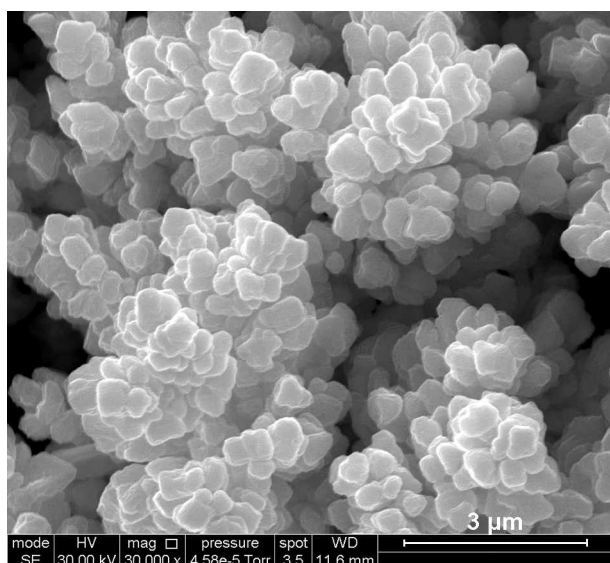
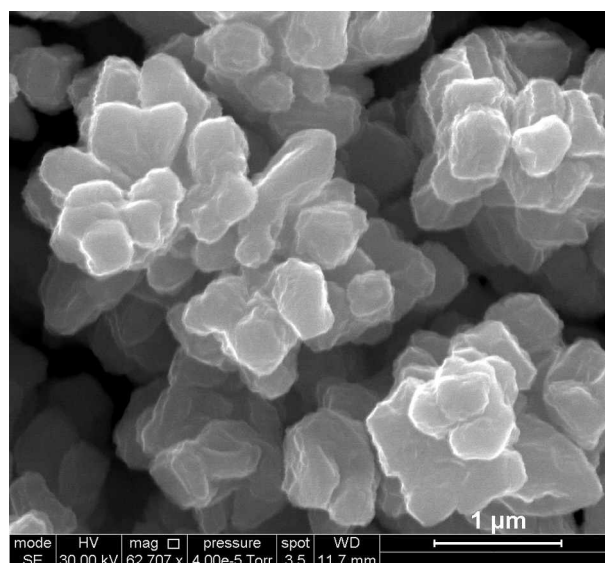


Рис. 8. Структурные формулы гидрофобизаторов:
а – стеариновая кислота, б – 1-додекантиол

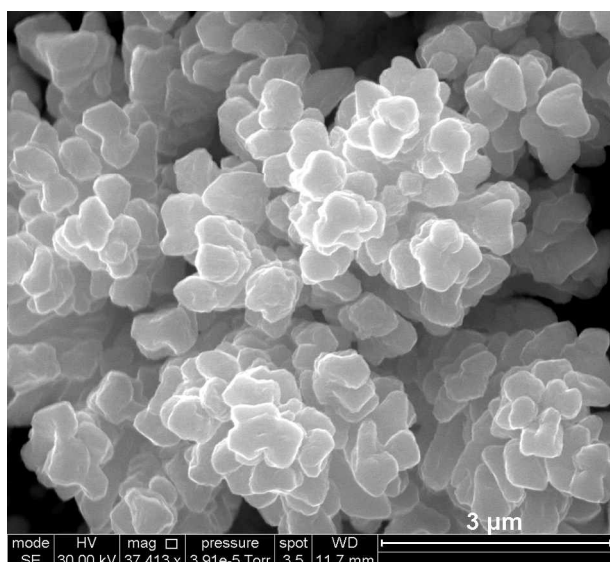
Fig. 8. Structural formulas of hydrophobizers: a – stearic acid, b – 1-dodecanethiol



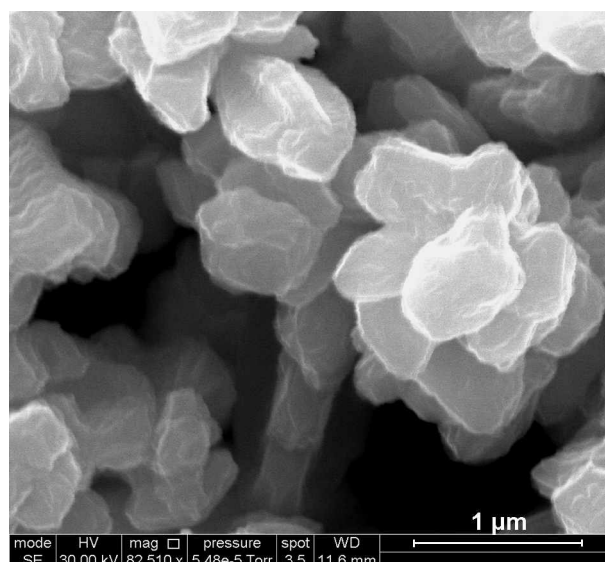
a



b



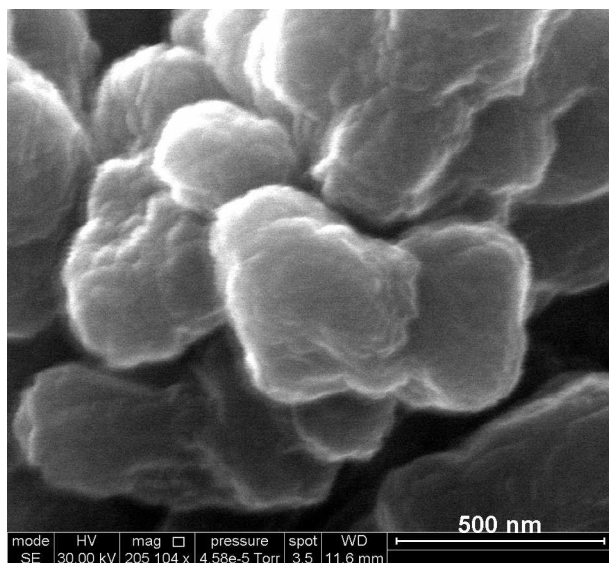
c



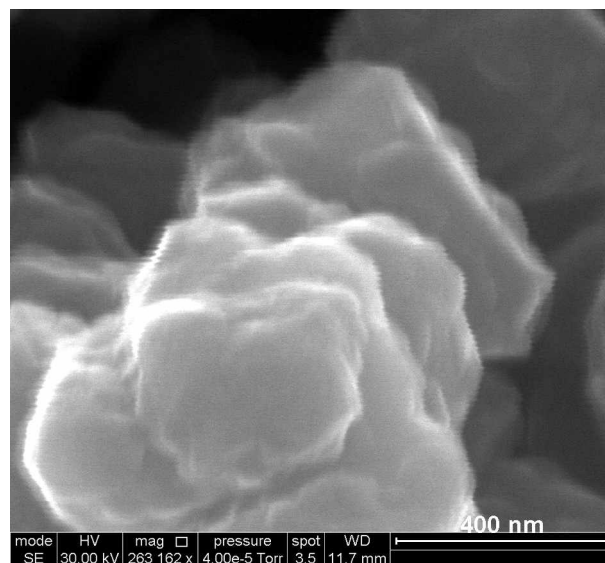
d

Рис. 9. СЭМ-изображения на микроуровне супергидрофобного дендритного покрытия ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 с), обработанного: а – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, б – в спиртовом растворе 1-додекантиола, с – в парах 1-додекантиола, д – покрытие без гидрофобизатора

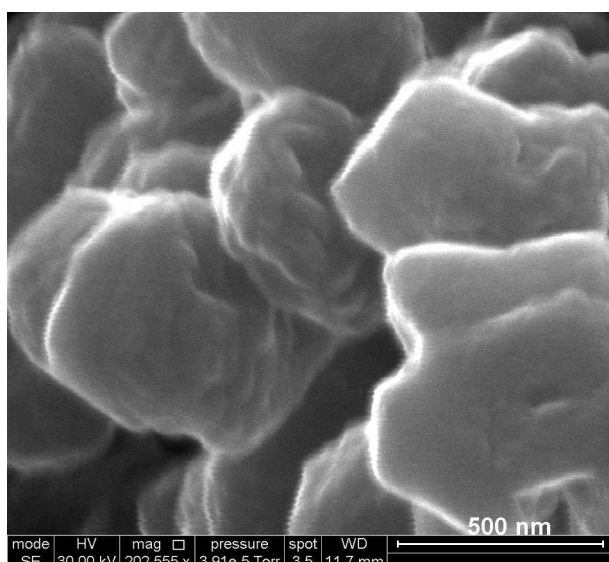
Fig. 9. SEM images at the microlevel of a superhydrophobic dendritic coating ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 s + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 s) with treatment: a – alcoholic solution of stearic acid, b – alcoholic solution of 1-dodecanethiol, c – 1-dodecanethiol-1 vapor, d – coating without hydrophobizer



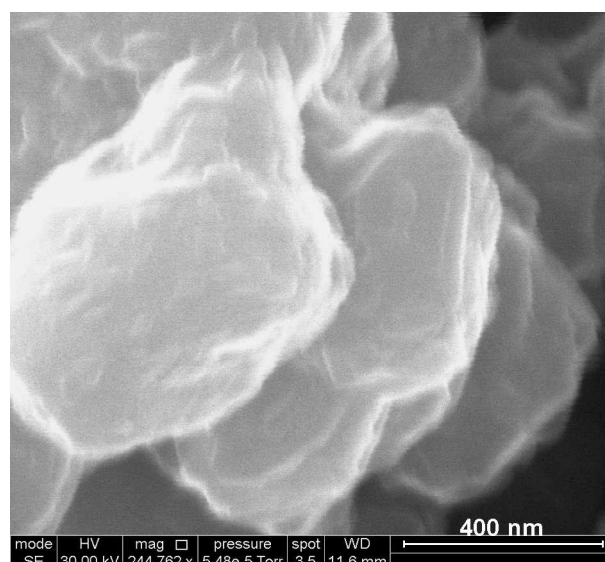
a



b



c



d

Рис. 10. СЭМ-изображения на субмикронном уровне супергидрофобного дендритного покрытия ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 с), обработанного: а – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, б – в спиртовом растворе 1-додекантиола, с – в парах 1-додекантиола, d – покрытие без гидрофобизатора

Fig. 10. SEM-images at submicron level of a superhydrophobic dendritic coating ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 s + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 s) with treatment: a – alcoholic solution of stearic acid, b – alcoholic solution of dodecanethiol-1, c – 1-dodecanethiol vapor, d – coating without hydrophobizer

полированных медных образцов, обработанных в парах 1-додекантиола или в спиртовом растворе стеариновой кислоты, толщина слоя гидрофобизатора составляет около 10 нм, что, по-видимому, достаточно для придания супергидрофобных свойств

дендритной поверхности осадка меди.

Чтобы исключить вероятный вклад оксидов меди в оценку толщины пленки гидрофобизаторов методом эллипсометрии, были проведены также сравнительные исследования толщин пленок методом АСМ-скрет-

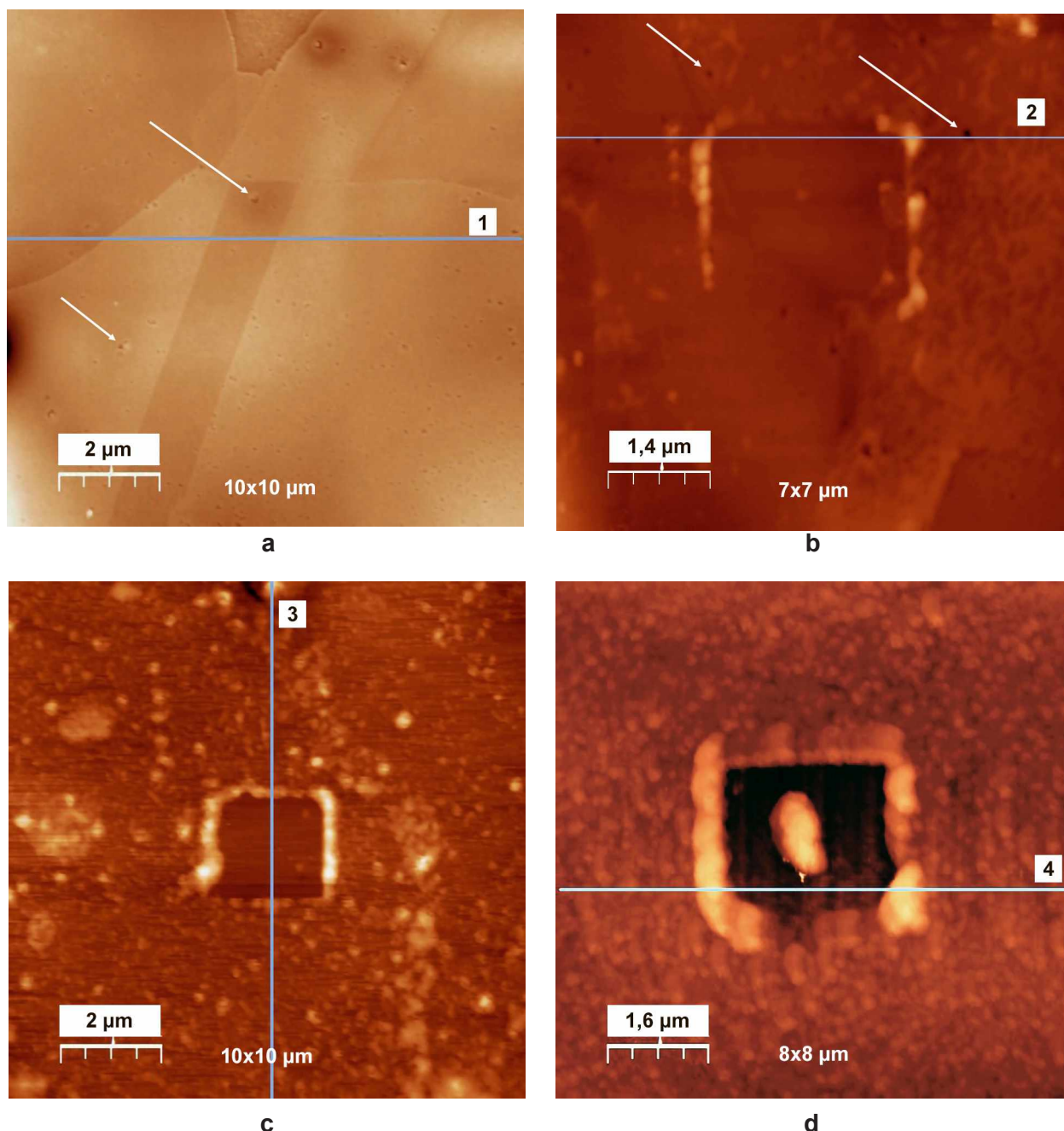
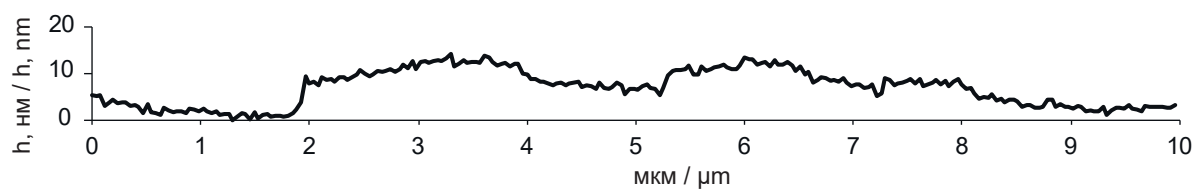
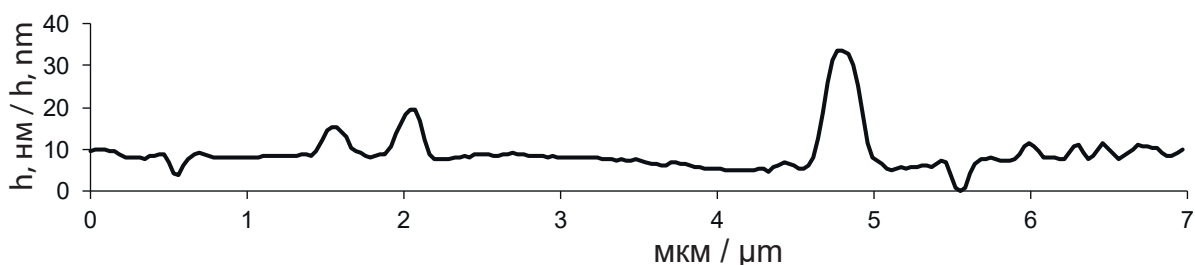


Рис. 11. АСМ-изображения результатов скретчинга на полированной меди, обработанной: а – без гидрофобизатора, б – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, с – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, д – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов

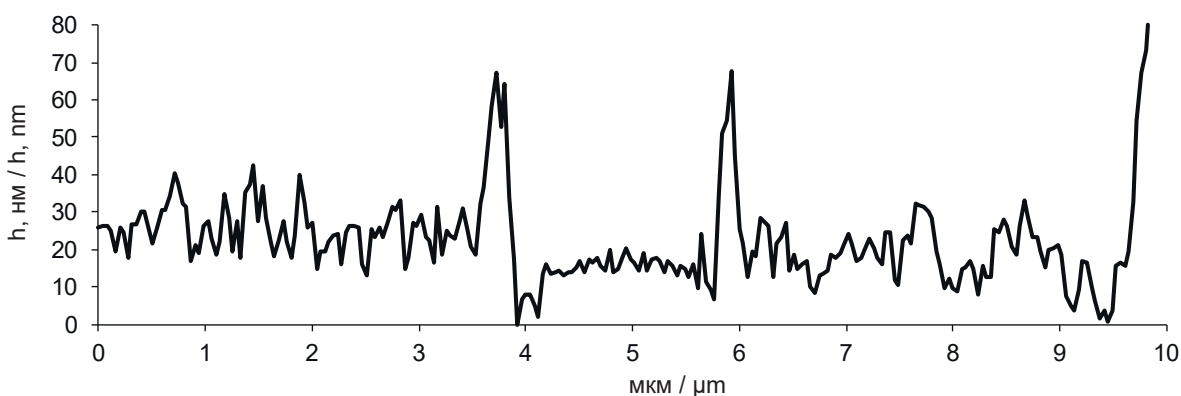
Fig. 11. AFM images of the results of scratching on polished copper: a – without hydrophobizator, b – treated in an alcoholic solution of stearic acid, c – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 15 minutes, d – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 85 hours



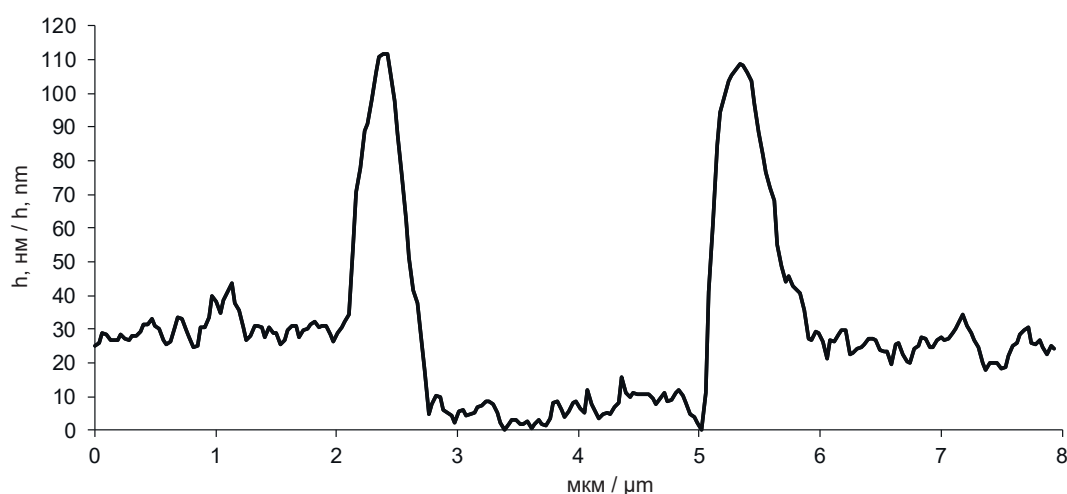
1



2



3



4

Рис. 12. Профили поверхности согласно рис. 11 для поверхности полированной меди, обработанной: 1 – без гидрофобизатора, 2 – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, 3 – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, 4 – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов

Fig. 12. Surface profiles according to fig. 11 for the surface of polished copper: 1 – without hydrophobizator, 2 – treated in an alcoholic solution of stearic acid, 3 – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 15 minutes, 4 – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 85 hours

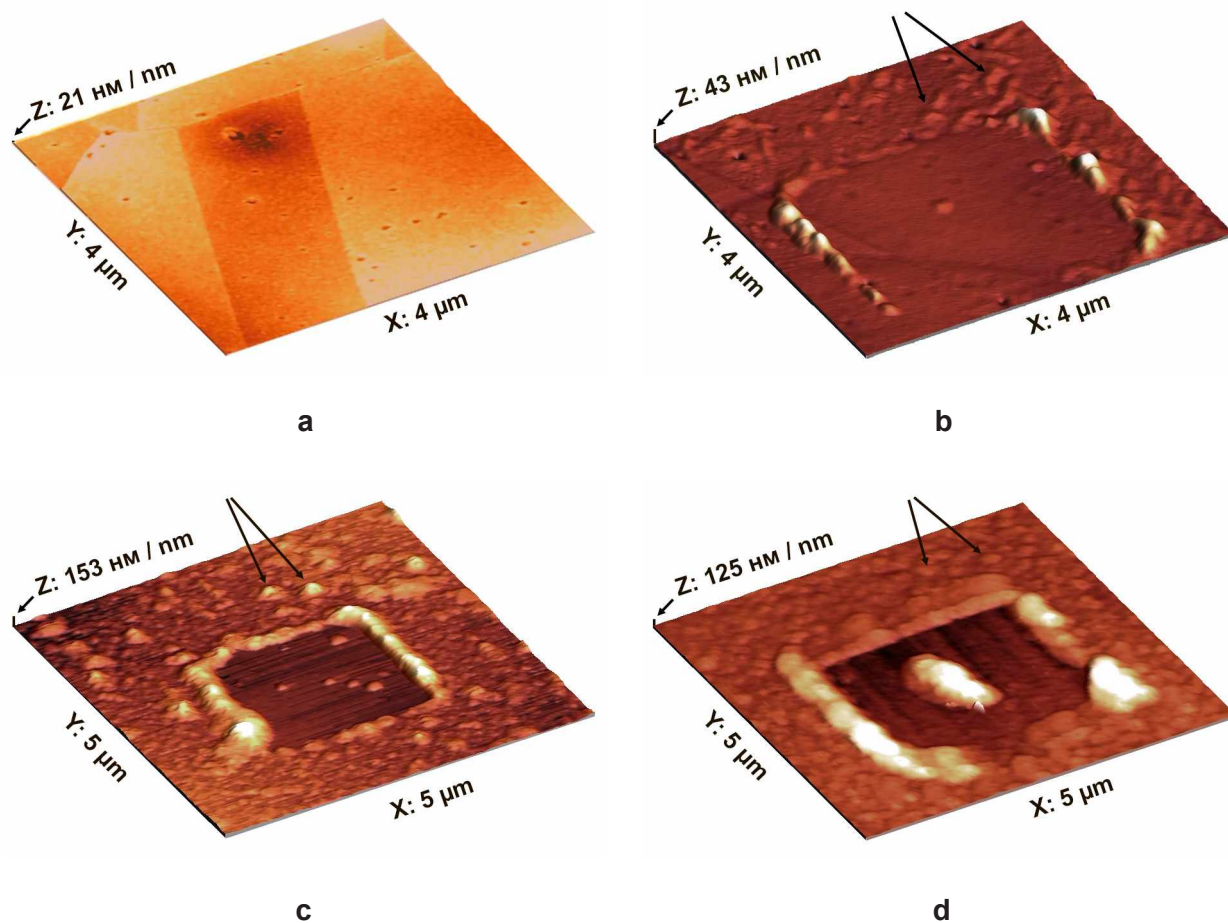


Рис. 13. 3D АСМ-изображения результатов скретчинга на полированной меди, обработанной:
а – без гидрофобизатора, б – в спиртовом растворе стеариновой кислоты,
с – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, д – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов
(Масштаб: $X : Y : Z = 1 : 1 : 1$ для а, с и д; $X : Y : Z = 1 : 1 : 5$ для б)

Fig. 13. 3D AFM images of the results of scratching on polished copper:
а – without hydrophobizer, б – treated in an alcoholic solution of stearic acid, с – treated in
vapor of 1-dodecanethiol for 15 minutes, д – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 85 hours
(Scale: $X : Y : Z = 1 : 1 : 1$ for а, с and д; $X : Y : Z = 1 : 1 : 5$ for б)

чинга. В качестве объектов исследования в этом случае выступали также полированные образцы меди, обработанные различными гидрофобизаторами.

Примеры АСМ-изображений результатов скретчинга приведены на рис. 11 и соответствующие им профили – на рис. 12. Как не трудно заметить по перепадам высот на профилях, полученных для образцов полированной меди, обработанной в парах 1-додекантиола в течение 15 минут (рис. 11с) и 85 часов (рис. 11д), толщина слоя гидрофобизатора составляет порядка 10...20 нм. В то время как в случае со стеариновой кислотой, осаждённой из спиртового раствора,

толщина слоя не превышает 10 нм. Таким образом, полученные данные согласуются с результатами эллипсометрии. Дополнительно разницу между гидрофобизаторами иллюстрирует тот факт, что точечные дефекты, которые образуются при полировке меди (рис. 11а, обозначены стрелками), также можно наблюдать и на образце, покрытом стеариновой кислотой (рис. 11б, обозначены стрелками), в то время как на образцах, покрытых 1-додекантиолом, таких дефектов не наблюдается, т.к., предположительно, они перекрываются гидрофобизатором.

Большая толщина пленки 1-додекантиола в целом отражается и в изменении мор-

фологии поверхности полированной меди, в частности на *рис. 11c, d* отмечаются глобулярные образования диаметром до 100 нм и высотой 10...20 нм. При этом на поверхности меди, обработанной стеариновой кислотой, также наблюдаются подобные структуры (*рис. 11b*), однако в заметно меньшем количестве, а их высота не превышает 3...4 нм.

Поскольку главными критериями эффективности супергидрофобной поверхности являются высокий угол смачивания и возможность сохранять его на протяжении длительного времени в коррозионно-агрессивной среде, были проведены сравнительные исследования влияния стеариновой кислоты и 1-додекантиола на коррозионную стойкость полученных супергидрофобных покрытий.

Оценку коррозионной стойкости проводили в камере соляного тумана. Образцы с укрепленным дендритным покрытием были обработаны в спиртовом растворе стеариновой кислоты, спиртовом растворе 1-додекантиола и в парах 1-додекантиола, углы смачивания до начала испытаний соответственно составляли $162,4^\circ \pm 1,6^\circ$, $155,4^\circ \pm 4,47^\circ$ и $157,2^\circ \pm 3,6^\circ$. На первый взгляд, покрытия, обработанные стеариновой кислотой, должны были показать наилучшие результаты, но, как видно из *рис. 14*, угол их смачивания после начала эксперимента сравнительно быстро сни-

жался, что привело к разрушению покрытий уже спустя 40 часов эксперимента. Образцы, обработанные 1-додекантилом, выдержали более 100 часов эксперимен-

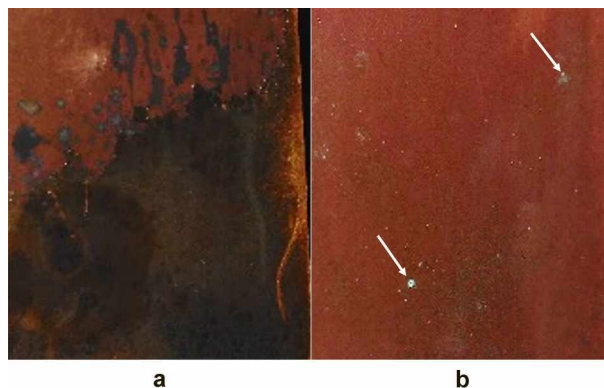


Рис. 15. Следы коррозионного разрушения дендритного покрытия: а – гидрофобизированного стеариновой кислотой, б – гидрофобизированного 1-додекантиолом

Fig. 15. Traces of corrosion destruction of the dendritic coating: a – hydrophobized with stearic acid, b – hydrophobized with 1-dodecanethiol

та.

Отличался и характер коррозионных поражений покрытий. Если в случае стеариновой кислоты покрытие темнело и разрушалось на обширных участках (*рис. 15a*), то в случае с 1-додекантиолом, не-

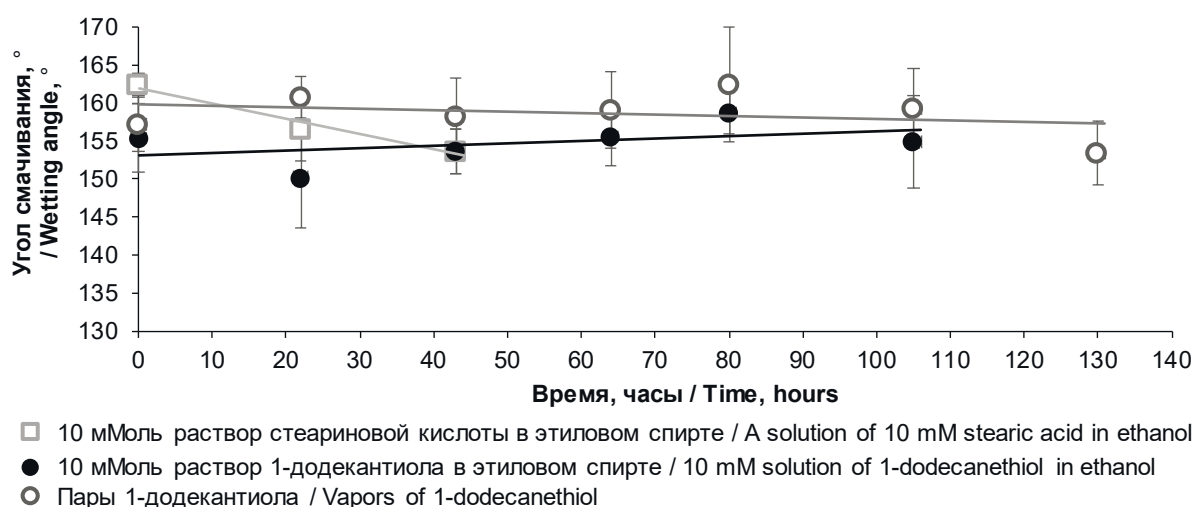


Рис. 14. Результаты испытаний в камере соляного тумана, на последней точке каждой зависимости фиксировались следы коррозии

Fig. 14. Tests in a salt fog chamber, traces of corrosion were recorded at the last point of each dependence

зависимо от способа его нанесения, имел место только питтинг (рис. 15b, отмечен стрелками).

Выводы

Исследования показали, что механическую прочность покрытий на основе дендритных осадков меди, полученных из разбавленного сернокислого электролита меднения, можно повысить путём его укрепления покровным компактным слоем меди из того же электролита. Причем такой прием незначительно сказывается на конечной супергидрофобности покрытия.

Исходя из СЭМ-изображений, поверхности супергидрофобных медных покрытий можно заключить, что нанесение стеариновой кислоты и 1-додекантиола в качестве гидрофобизаторов не влияет на морфологию покрытий на микроуровне. В то же время, АСМ-исследования говорят о том, что 1-додекантиол, наносимый из паров, образует на меди слой толщиной 10...20 нм, а стеариновая кислота – не более 10 нм, что подтверждается данными эллипсометрии. Время обработки в парах 1-додекантиола практически не влияет на толщину адсорбированного слоя.

Не смотря на то, что стеариновая кислота позволяет достигнуть более высоких начальных углов смачивания, чем 1-додекантиол (162° против 155...157°), при коррозионных испытаниях в камере соляного тумана покрытия, обработанные 1-додекантиолом, оказываются в два раза более устойчивыми.

Литература

1. Поверхностно активные вещества. / Шварц А., Перри Д. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1953. – 250 с.
2. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 19. doi:10.1070/RC2008v077n07ABEH003775
3. Vazirinasab E., Jafari R., Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Т. 341. – С. 40-56. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.053
4. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. К., Шель

Н. В., Шель Е. Ю., Урядников А. А., Скрышников Е. А. Супергидрофобизация металлических поверхностей и пути её некоторого практического использования // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 7. – С. 1-13.

5. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // Journal of Coatings Technology and Research. – 2016. – Т. 13, № 1. – С. 11-29. doi:10.1007/s11998-015-9744-6

6. Pan L., Dong H., Bi P. Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO₃ etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication // Applied Surface Science. – 2010. – Т. 257, № 5. – С. 1707-1711. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.001

7. Dimitrakellis P., Gogolides E. Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication // Microelectronic Engineering. – 2018. – Т. 194. – С. 109-115. doi: 10.1016/j.mee.2018.03.017.

8. Feng G., Li F., Xue W., Sun K., Yang H., Pan Q., Cao Y. Laser textured GFRP superhydrophobic surface as an underwater acoustic absorption metasurface // Applied Surface Science. – 2019. – Т. 463. – С. 741-746. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.005

9. Zhao L., Liu Q., Gao R., Wang J., Yang W., Liu L. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance // Corrosion Science. – 2014. – Т. 80. – С. 177-183. doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.026

10. Rao A. V., Latthe S. S., Mahadik S. A., Kappenstein C. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate // Applied Surface Science. – 2011. – Т. 257, № 13. – С. 5772-5776. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.099

11. Polyakov N. A., Botryakova I. G., Glukhov V. G., Red'kina G. V., Kuznetsov Y. I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Т. 421. – С. 127775.

12. Цыганкова Л. Е., Урядников А. А., Дорохов А. В., Шель Н. В., Дорохова А. Н., Курьято Н. А. Защитные свойства суперги-

дрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1

13. Ботрякова И. Г. и др. О возможности формирования супергидрофобных хромовых покрытий из растворов Cr (III) // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2021. – Т. 29. – № 3. – С. 28-32. doi:10.1016/j.cej.2020.127775

References

1. Perry, A. S. D. (1953). *Surface active substances*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoj literatury.

2. Boinovich, L. B., Emelyanenko, A. M. (2008). Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 77(7), 583. doi:10.1070/RC2008v077n07ABEH003775

3. Vazirinasab, E., Jafari, R., & Momen, G. (2018). Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology*, 341, 40-56. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.053

4. Vigdorovich, V. I., Tsygankova, L. K., Shel, N. V., Shel, E. Y., Uryadnikov, A. A., & Skryshnikova, E. A. (2017). Superhydrophobization of metal surfaces and some ways of its practical use. *Corrosion: materials, protection*, (7), 1-13.

5. Zhang, D., Wang, L., Qian, H., & Li, X. (2016). Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(1), 11-29. doi:10.1007/s11998-015-9744-6

6. Pan, L., Dong, H., & Bi, P. (2010). Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO₃ etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication. *Applied Surface Science*, 257, 1707-1711. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.001

7. Dimitrakellis, P., Gogolides, E. (2018). Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication. *Microelectronic Engineering*, 194, 109-115. doi:10.1016/j.mee.2018.03.017.

8. Feng, G., Li, F., Xue, W., Sun, K., Yang, H., Pan, Q., & Cao, Y. (2019). Laser textured GFRP superhydrophobic surface as an underwater acoustic absorption metasurface. *Applied Surface Science*, 463, 741-746. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.005

9. Zhao, L., Liu, Q., Gao, R., Wang, J., Yang, W., & Liu, L. (2014). One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance. *Corrosion Science*, 80, 177-183. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.026

10. Rao, A. V., Latthe, S. S., Mahadik, S. A., & Kappenstein, C. (2011). Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate. *Applied Surface Science*, 257(13), 5772-5776. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.099

11. Botryakova, I. G., Afanas'eva, A. V., Glukhov, V. G., & Polyakov, N. A. (2021). On the possibility of forming superhydrophobic chromium coatings from Cr (III) solutions. *Electroplating and Surface Treatment*, 29(3), 28-32.

12. Tsygankov, L. E., Uryadnikov, A. A., Dorokhov, A. V., Shel, N. V., Dorokhova, A. N., & Kur'yato, N. A. (2021). Protective properties of superhydrophobic coatings on copper and steel obtained by electrochemical method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1

13. Polyakov, N. A., Botryakova, I. G., Glukhov, V. G., Red'kina, G. V., & Kuznetsov, Y. I. (2021). Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127775. doi:10.1016/j.cej.2020.127775

Информация об авторах

Глухов Вячеслав Геннадьевич, аспирант, м.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация
Ботрякова Инна Геннадьевна, к.х.н., с.н.с., ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация
Поляков Николай Анатольевич, к.х.н., заведующий лабораторией, ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Vyacheslav G. Glukhov, PhD student, junior researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation
Inna G. Botryakova, Ph.D. in Chemistry, senior scientist, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation
Nikolai A. Polyakov, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation



doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-5

Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне

В.Л. Филиппов¹✉, А.В. Руднев¹

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

e-mail: vadim.filippov.97@gmail.com

Аннотация. Контактное осаждение рыхлых слоев меди из водных сульфатных растворов не позволяет напрямую гальванически покрывать медью изделия из более электроотрицательных, чем медь, металлов и сплавов (например, железо и стали), поскольку препятствует хорошей адгезии покрытия к изделию. Эффективным решением данной проблемы является связывание ионов меди в растворе электролита в прочный комплекс. Катодное восстановление такого комплекса будет происходить при потенциалах более отрицательных по сравнению с гидратированными ионами меди, что снизит электродвижущую силу процесса контактного осаждения. Известно, что в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида ионы меди образуют хлорид-ные комплексы. В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железных и стальных подложках в растворе меди(I) в глубоком эвтектическом растворителе – эталайне. Осадки охарактеризованы методами атомно-силовой и электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Установлено, что контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне имеет место, однако скорость данного процесса невелика и сильно зависит от материала подложки (железо, сталь У8, сталь 20). Кроме того, показано, что контактное осаждение в растворе на основе эталайна не оказывает заметного влияния на морфологию и адгезию гальванического медного покрытия к подложке.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, эталайн, контактное осаждение, меднение, электроосаждение.

Для цитирования: Филиппов В. Л., Руднев А. В. Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 48-57. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Статья получена 30.06.2023, опубликована 01.09.2023.

Copper deposition via galvanic replacement in a CuCl solution in ethaline

V.L. Filippov¹✉, A.V. Rudnev¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
bld. 4, 31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: vadim.filippov.97@gmail.com

Abstract. Copper deposition via galvanic replacement from aqueous sulfate electrolytes does not allow direct copper electroplating on metals and alloys more electronegative than copper (for example, iron and steel), since it prevents good adhesion of the coating to the matrix. An effective solution to this problem is the binding of copper ions in an electrolyte solution into stable complexes. The cathodic reduction of such complexes occurs at potentials more negative as compared to hydrated copper ions, which reduces the electromotive force of the galvanic replacement process. It is known that copper ions form chloride complexes in deep eutectic solvents based on choline chloride. In this work, for the first time, the contact deposition of copper on iron and steel substrates is investigated in a copper(I)-containing solution in the deep eutectic solvent – ethaline. Deposits are characterized by atomic force and electron microscopies and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It has been established that copper deposition via galvanic replacement in a CuCl-containing ethaline takes place, however, the rate of this process is low and strongly depends on the substrate material (iron, grade-U8 steel, grade-20 steel). Furthermore, we show that galvanic replacement in the ethaline-based solution does not have any noticeable effect on morphology of the galvanic copper coating and its adhesion to the substrate.

Keywords: deep eutectic solvents, ethaline, galvanic replacement, copper plating, electrodeposition.

For citation: Filippov, V. L., Rudnev, A. V. (2023) Copper deposition via galvanic replacement in a CuCl solution in ethaline. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 48-57. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Received June 30, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Процесс электрохимического меднения широко используется в различных отраслях промышленности. Однако в водных сульфатных электролитах меднения на более электроотрицательных, чем медь, подложках (например, на железе и сталях) наблюдается вредное явление контактного осаждения рыхлых слоев меди, препятствующих хорошему сцеплению покрытия с подложкой [1]. Для подавления этого явления используют цианидные или пирофосфатные электролиты, в которых ионы меди связаны в прочные комплексные соединения [1, 2]. Катодное восстановление этих комплексов имеет место при более отрицательных потенциалах по сравнению с гидратированными ионами меди, поскольку равновесный потенциал осаждения смещается в отрицательном направлении, а перенапряжение и поляризуемость повышаются [1]. Однако цианидные электролиты крайне токсичны и имеют высокую стоимость, а пирофосфатные – сложны в приготовлении и эксплуатации и для подавления контактного осаждения требуют введения специальных добавок [1, 2]. Последовательное меднение подложек в цианистых, а затем в сульфатных растворах удешевляет, но и усложняет процесс.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это новый класс ионных органических растворителей, которые состоят из эвтектической смеси компонентов, способных образовывать друг с другом водородные связи (доноров и акцепторов водородных связей) [3]. Водородные связи снижают температуру плавления смеси, в результате чего жидкие растворы образуются даже из изначально твердых компонентов. ГЭР проявляют основные достоинства ионных жидкостей и при этом, как правило, биоразлагаемы, легки в приготовлении и имеют относительно низкую стоимость [3]. Благодаря широкому спектру полезных свойств, таких как широкое электрохимическое окно, высокая растворимость солей металлов, низкая летучесть и относительно высокая электропроводность, они являются перспективными средами для электроосаждения металлов и сплавов [4]. Поскольку ионы металлов образуют с компонентами ГЭР комплексные соединения [5], потенциалы

их восстановления будут отличаться от потенциалов, наблюдаемых в водных некомплексных электролитах. Например, в работе [6] авторы контактно получали тонкие структурированные пленки никеля ($E^0 = -0,257$ В, с.в.э.) на медных подложках ($E^0 = 0,34$ В, с.в.э.) в эталайне (ГЭР, состоящем из смеси холинхлорида и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1:2 соответственно), что невозможно в водных средах без восстанавливающих агентов. Однако исследования по контактному восстановлению металлов в ГЭР в литературе представлены крайне мало.

В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железе, стали У8 и стали 20 из эталайна. Поскольку в эталайне растворение хлорида Cu(I) происходит с образованием прочных хлоридных комплексов [7, 8], контактное осаждение меди на железе и стали может быть затруднено. Целью работы являлось исследование контактного восстановления меди в эталайне, характеристика образованных при этом осадков и их сравнение с осадками, полученными электрохимическим восстановлением.

Экспериментальная часть

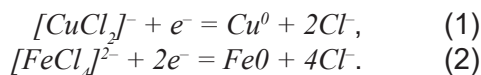
В экспериментах использовали безводные соли CuCl (Alfa Aesar, 99,999%) и FeCl_2 (Alfa Aesar, 99,5%), а также холинхлорид (Alfa Aesar, $\geq 98\%$) и этиленгликоль (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$). Э талайн готовили смешением высушенного при ~ 100 °С холинхлорида с этиленгликолем до образования бесцветной гомогенной жидкости, а затем сушили при помощи молекулярных сит с порами размером 3 Å (Alfa Aesar). Сита предварительно промывали этанолом (absolute EMSURE® ACS, Sigma Aldrich) и водой Milli-Q (сопротивление ≥ 18 МОм·см) и активировали при ~ 200 °С в течение не менее 48 часов. Концентрация остаточной воды, определенная титрованием по Карлу Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Швейцария), в эталайне после сушки молекулярными ситами не превышала 100 ppm. Растворы CuCl и FeCl_2 готовили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Все электрохимические измерения, а также осаждение осадков проводили в специальной герметичной трехэлектродной ячейке с платиновым

вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Перед экспериментом раствор не менее 20 минут продували аргоном (99,998%), во время эксперимента аргон продували над поверхностью раствора. Подложки полировали суспензиями оксида алюминия двух размеров (1 и 0,05 мкм), промывали в ультразвуковой ванне водой Milli-Q и сушили в потоке аргона. Золотые электроды (фольга толщиной 0,25 мм) дополнительно выдерживали две минуты в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 (3:1), промывали водой Milli-Q и отжигали в пламени бутановой горелки. Осадки меди получали потенциостатически в течение 10 минут, промывали этиленгликолем (>99,8% ГОСТ 19710-83) и этанолом (absolute EMSURE® ACS, Sigma Aldrich), сушили в потоке аргона и помещали в перчаточный бокс до дальнейших исследований. Контактные осадки меди получали погружением железных (99,5%, Sigma Aldrich) или стальных (сталь 20, сталь У8) образцов (фольга или пластины) в раствор эталайна, содержащий 0,3 M CuCl, при комнатной температуре. Затем образцы промывали водой Milli-Q, сушили в потоке аргона и помещали в перчаточный бокс на хранение. Осадки меди характеризовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Обработку изображений АСМ проводили с помощью программы WSxM [9]. АСМ-анализ выполняли как минимум для трех различных участков на поверхности электрода. В статье приведены АСМ-изображения, типичные для соответствующего образца. Морфологию осадков также характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на электронном микроскопе (РЭМ) JSMU3, оборудованном анализатором WINEDS (Германия). Элементный состав подложек определяли при помощи оптико-эмиссионной спектрометрии (ОЭС) на спектрометре СПАС-05 (Россия).

Результаты и их обсуждение

На *рис. 1* представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на золотом

электроде в растворах эталайна, содержащих 0,3 M CuCl (сплошная кривая) и 0,3 M FeCl₂ (пунктирная кривая). На вольтамперограмме, измеренной в первом растворе, наблюдаются два четких пика, соответствующих прямой и обратной реакции (1). На второй вольтамперограмме также наблюдается два пика, соответствующих прямой и обратной реакции (2), однако осаждение железа перекрывается с катодным разложением эталайна:



Приняв, что равновесные потенциалы соответствующих реакций близки к потенциалам начала растворения осадков (обозначены как E_{np} на *рис. 1*), можно рассчитать электродвижущую силу (ЭДС) реакции контактного осаждения меди на железе как разность между равновесными потенциалами $E^0(Cu^I/Cu^0)$ (-0,42 В) и $E^0(Fe^{II}/Fe^0)$ (-0,72 В), которая составит ~0,30 В. Следовательно, процесс контактного осаждения меди на железе в эталайне термодинамически возможен. При этом ЭДС значительно ниже по сравнению с ЭДС в водных растворах, где она составляет 0,96 В (рассчитано из справочных данных [10]).

Чтобы проверить протекание процесса контактного осаждения меди, в эталайн, содержащий 0,3 M CuCl, были на время погружены образцы из чистого железа, стали У8 и стали 20. Далее образцы характеризовали с помощью АСМ (*рис. 2-4*). Поскольку подложки из Fe и сталей подготавливали одинаковым образом (механическая полировка частицами Al_2O_3 размером 50 нм на последней стадии предобработки), морфология их поверхности также была схожа между собой (см., например, *рис. 2а, б, 3а*). После полировки поверхность относительно гладкая, с характерными царапинами; наибольшая высота профиля на площади 2×2 мкм², как правило, не превышала 7 нм (*рис. 2с и 3а*). Визуальный осмотр и АСМ-анализ не выявили наличия медных осадков на стали У8 даже через 24 ч после погружения в раствор с 0,3 M CuCl. Так, при сравнении АСМ-изображений стали У8 до и после выдержки в течение 24 ч в растворе не наблюдается

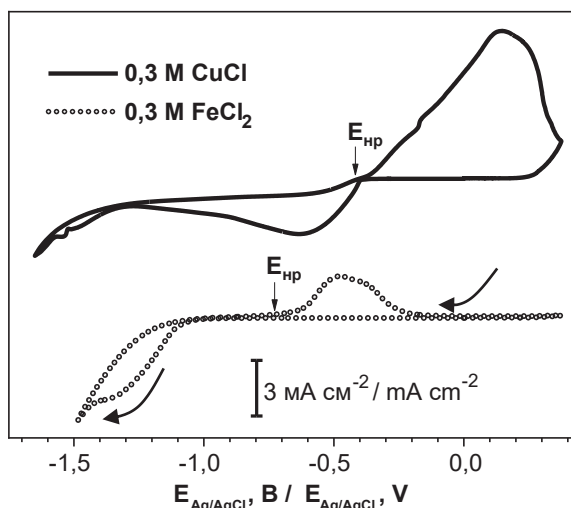


Рис. 1. ЦВА на *Au* электроде в эталейне, содержащем 0,3 М *CuCl* (сплошная кривая) и 0,3 М *FeCl*₂ (пунктирная кривая). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Fig. 1. CVs on a *Au* electrode containing 0,3 М *CuCl* (solid curve) and 0,3 М *FeCl*₂ (dotted curve). Potential sweep rate is 10 mV/s

существенных отличий в морфологии, которые могли бы указывать на контактное осаждение меди (рис. 2), и максимальная высота профиля на площади 2×2 мкм² также не превышала нескольких нм (рис. 2f). На гранях образца из железной фольги после выдержки визуально наблюдались небольшие зоны, покрытые медным осадком, однако АСМ-анализ не выявил изменений морфологии поверхности в плоскости образца. Можно сделать вывод, что контактное осаждение меди на железе замедлено и протекает преимущественно в отдельных, энергетически выгодных местах. Значительное количество хорошо сцепленного с поверхностью осадка меди формировалось на образцах из стали 20 при выдержке в *CuCl*-содержащем растворе (рис. 3). После выдержки в течение 24 ч образец из стали 20 приобретал розоватый цвет. Вывод о хорошем сцеплении с подложкой сделан на основе того, что удалить осадок механически можно было только длительной полировкой. На

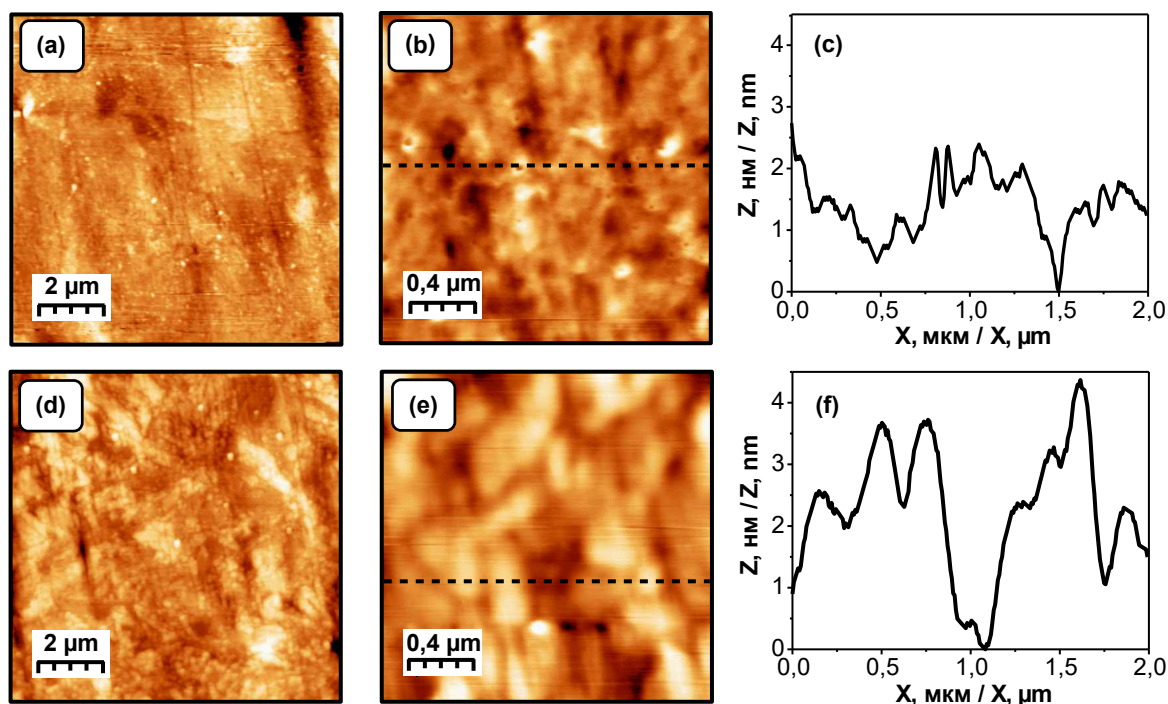


Рис. 2. АСМ-изображения и профили поперечного сечения стали У8 (а-с) до и (d-f) после выдержки в растворе эталейна, содержащем 0,3 М *CuCl*, в течение 24 ч при 18 °С. (с, f) Профили поперечного сечения получены вдоль пунктирных линий на (b, e)

Fig. 2. AFM images and cross-section profiles of grade-U8 steel (a-c) before and (d-f) after holding in ethaline solution containing 0,3 М *CuCl* during 24 h at 18 °C. (c, f) The cross-section profiles are obtained along the dotted lines on (b, e)

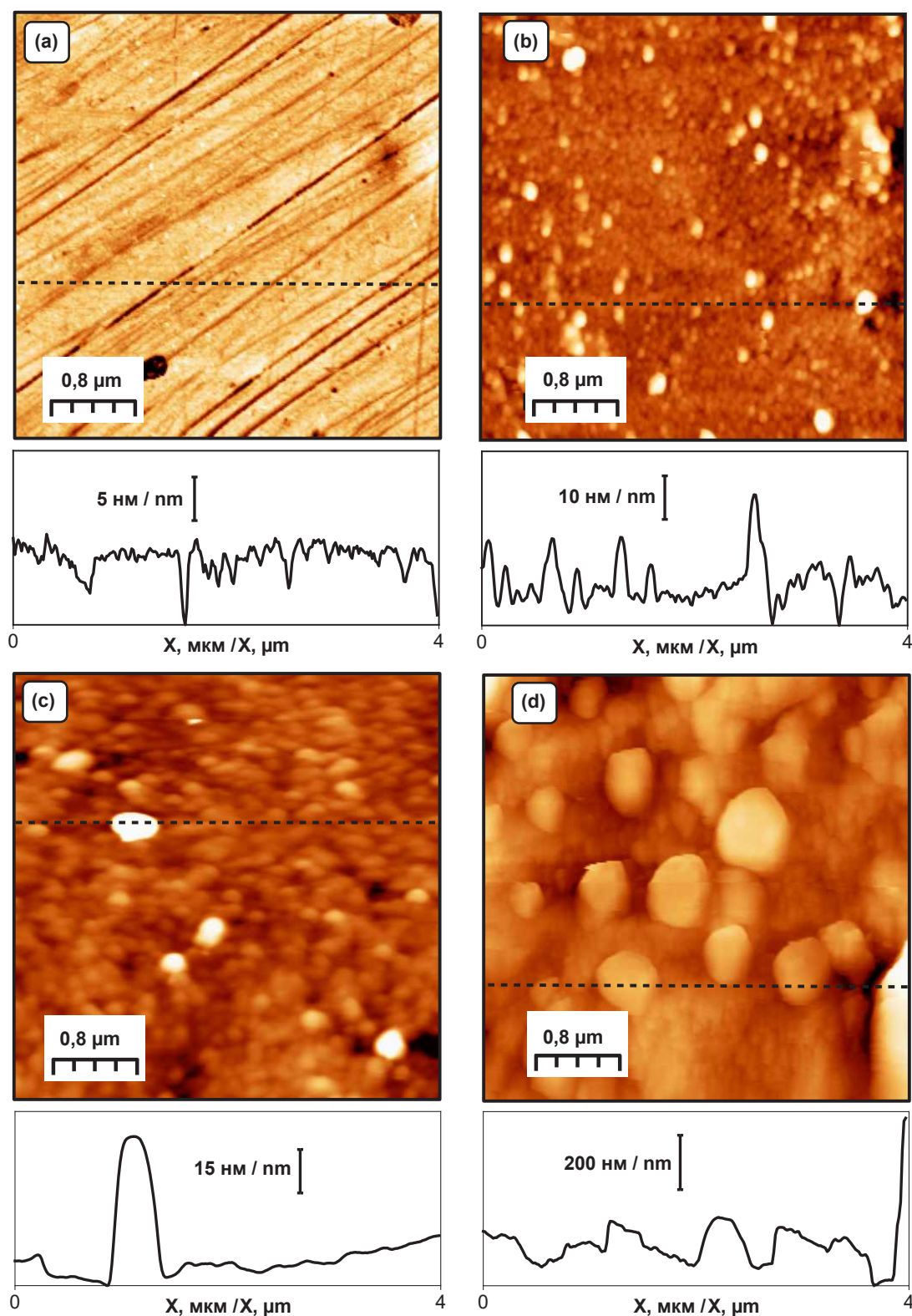


Рис. 3. АСМ-изображения и профили поперечного сечения стали 20 (а) до и после выдержки в растворе эталайна, содержащем 0,3 М CuCl, в течение (б) 85 мин, (с) 6 ч и (д) 24 ч при 18 °С. Профили поперечного сечения получены вдоль пунктирных линий на соответствующих АСМ-изображениях

Fig. 3. AFM images and cross-section profiles of grade-20 steel (a) before and after holds in ethaline solution containing 0,3 M CuCl during (b) 85 min, (c) 6 h, (d) 24 h at 18°C. Cross-section profiles are obtained along the dotted lines on the respective AFM-images

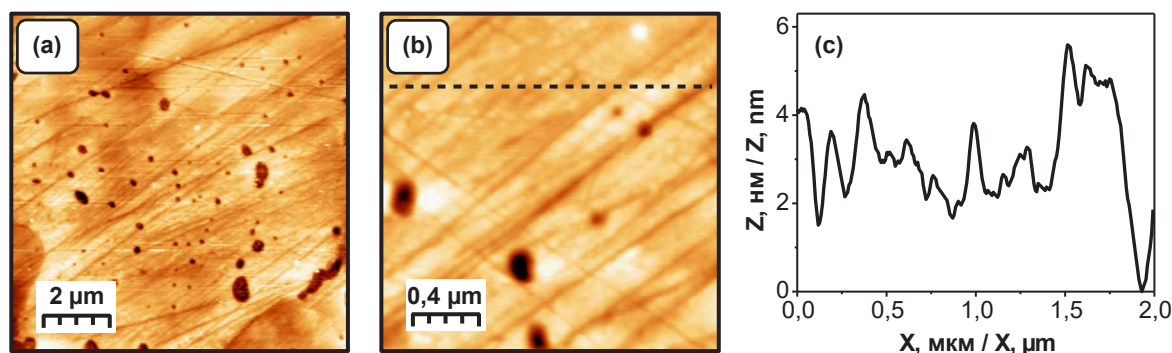


Рис. 4. (a, b) АСМ-изображения стали 20 после выдержки в эталайне в течение 24 часов при 18 °С. (c) Профиль поперечного сечения получен вдоль пунктирной линии на (b)

Fig. 4. (a, b) AFM images of grade-20 steel after holding in ethaline during 24 h at 18 °C. (c) The cross-section profile is obtained along the dotted line on (b)

образце после выдержки в течение 85 мин наблюдалось образование мелкозернистого осадка (рис. 3b), а перепад высот в профиле увеличивался до ~15...20 нм по сравнению с перепадами высот для полированных образцов. При увеличении времени выдержки до 6 ч размер зерен увеличивался: отдельные зерна достигали размера по высоте 50 нм (рис. 3c). После 24 ч выдержки перепады высоты осадка достигали уже нескольких сотен нм (рис. 3d). Важно отметить, что выдержка в эталайне без ионов меди не приводила к каким-либо заметным изменениям в морфологии поверхности подложки. Для примера на рис. 4 показан АСМ-анализ стали 20 после 24 ч в эталайне. Как видно, поверхностная структура схожа с той, что наблюдалась для подложек после полировки, и максимальная высота профиля на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ не превышала нескольких нм (рис. 4c). На рис. 5a, b показаны типичные СЭМ-изображения стали У8 и стали 20 после выдержки в CuCl -содержащем растворе в течение 24 ч. На стали У8 (так же, как и в случае железной подложки) осадок не наблюдается, а структура поверхности схожа с той, что наблюдалась на АСМ-изображениях полированных подложек. ЭДР-спектр также подтверждает отсутствие осадка меди (в детектируемом количестве) на стали У8 (рис. 5c). В случае стали 20 на СЭМ-изображении виден четкий практически сплошной осадок. На ЭДР-спектре (рис. 5d) присутствуют пики, соответствующие меди. Эти данные (так же, как и розоватый цвет образца) подтверждают контактное

осаждение меди на стали 20.

Вероятной причиной различной склонности подложек к контактному осаждению является различный химический состав компонентов и примесей, содержащихся в них. Контактное осаждение подразумевает образование на поверхности образца анодных зон, в которых идет его растворение, и катодных зон, на которых восстанавливается медь. Рост энергетической неоднородности подложек из-за дополнительных химических элементов ведет к образованию микрогальванопар, ускоряющих растворение подложки и, следовательно, контактное осаждение меди. Чистое железо содержит крайне малое количество примесей, его поверхность энергетически однородна, восстановление ионов меди замедлено. Для установления химического состава стальных образцов был использован метод оптико-эмиссионной спектроскопии (табл.). Как видно из таблицы, обе стали помимо железа содержат большое количество других химических элементов. Основное отличие стали У8 заключается в более высоком содержании углерода, по сравнению со сталью 20. Кроме того, сталь У8 содержит больше Cr и Ni , но меньше Mn и Al . В диссертации [10] показано, что коррозионную стойкость сталей существенно снижают примеси (такие как Mn , Al , Ca), которые могут способствовать выделению в структуре сплава коррозионно-опасных избыточных фаз. Тем не менее, отметим, что даже в случае стали 20, контактное осаждение протекает достаточно медленно, по

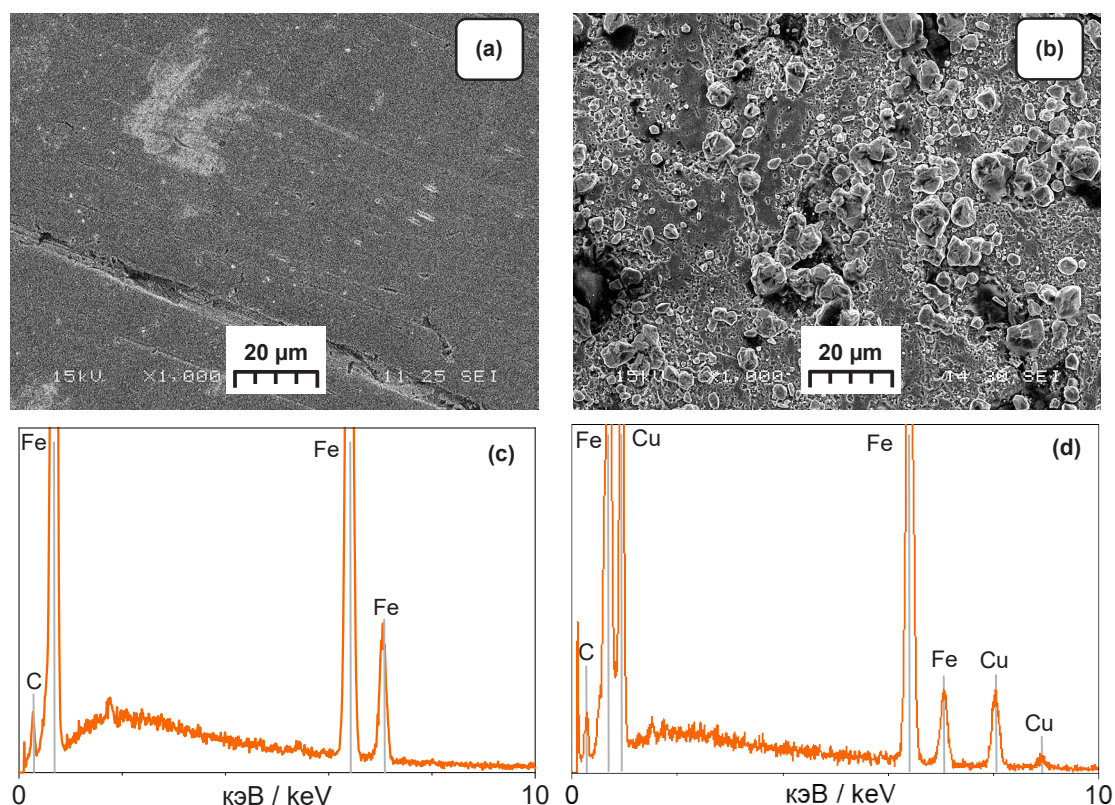


Рис. 5. (а, б) СЭМ-изображения и (с, д) ЭДР-спектры, полученные для (а, с) стали У8 и (б, д) стали 20 после выдержки в эталаине, содержащем 0,3 М $CuCl$, в течение 24 часов при 18 °С

Fig. 5. (a, b) SEM images and (c, d) EDX spectra of (a, c) grade-U8 steel and (b, d) grade-20 steel after holding in ethaline containing 0,3 M $CuCl$ during 24 h at 18 °C

Таблица. Состав стали У8 и стали 20, определенный методом ОЭС, ат. %
Table. Composition of grade-U8 steel and grade-20 steel, determined by OES method, at. %

Подложка / Substrate	Сталь У8 / Grade-U8 steel	Сталь 20 / Grade-20 steel
Элемент / Element		
<i>C</i>	4,690	1,335
<i>Si</i>	0,613	0,430
<i>Mn</i>	0,333	0,574
<i>Ni</i>	0,140	0,033
<i>P</i>	0,074	0,046
<i>Cr</i>	0,313	0,036
<i>Cu</i>	0,126	0,058
<i>Al</i>	0,060	0,131
<i>Fe</i>	93,580	97,357

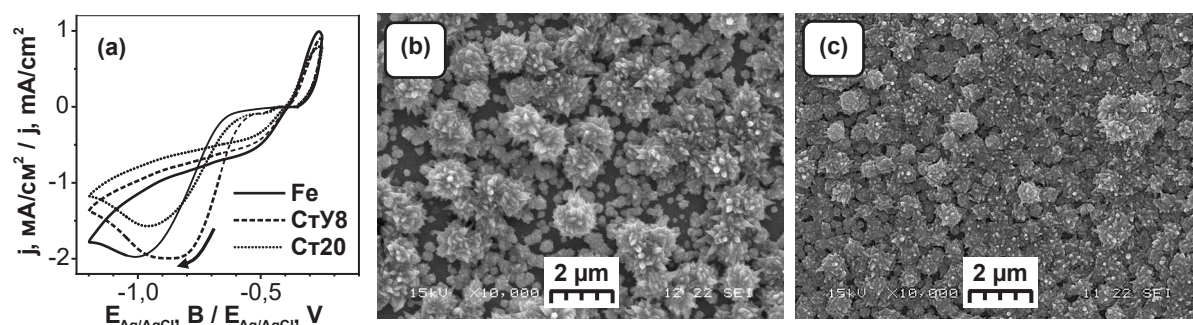


Рис. 6. (а) ЦВА железа, стали У8 и стали 20 в 0,3 М $CuCl$ растворе в эталайне. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с (b, c). Изображения СЭМ, полученные на (b) стали У8 и (c) стали 20 после осаждения меди в 0,3 М $CuCl$ растворе в эталайне при -0,9 В в течение 600 с

Fig. 6. (a) CVs of iron, grade-U8 steel and grade-20 steel in 0,3 M $CuCl$ solution in ethaline. Potential sweep rate is 10 mV/s (b, c). SEM images of (b) grade-U8 steel and (c) grade-20 steel after copper electrodeposition in 0.3 M $CuCl$ solution in ethaline at -0,9 V during 600 s

сравнению с водными растворами. Это позволяет предположить незначительное влияние контактного осаждения меди на электрохимическое меднение железа и сталей в $CuCl$ -содержащих растворах эталайна.

Электроосаждение меди на железных и стальных подложках было исследовано из раствора с $CuCl$ той же концентрации, что использовался для контактного осаждения. На рис. 6а представлены ЦВА полученные на чистом железе, стали У8 и стали 20. На всех вольтамперограммах наблюдается четкий катодный пик осаждения меди. Наличие пика обусловлено наступлением диффузионных ограничений в процессе осаждения меди. Хотя концентрация $CuCl$ относительно высока, раствор обладает достаточно высокой вязкостью и коэффициенты диффузии комплексных ионов $Cu(I)$ ($[CuCl_2]^-$) в эталайне примерно на два порядка ниже коэффициентов диффузии тех же комплексных ионов в водном 3 М $NaCl$ растворе [7]. Выдержка электродов при потенциале -0,9 В (то есть в области катодного пика) приводит к формированию крепко сцепленных с поверхностью кристаллических осадков. СЭМ изображения образцов из стали У8 и стали 20 (рис. 6b, c) демонстрируют схожую морфологию осадков меди, что опять же указывает на незначительный эффект контактного осаждения (которое более сильно выражено для стали 20) на электроосаждение меди из $CuCl$ -содержащего раствора в эталайне.

Выводы

Установлено, что на электроотрицательных подложках из раствора $CuCl$ в эталайне может протекать процесс контактного осаждения меди, однако скорость этого процесса невелика и сильно зависит от материала подложки (железо, сталь У8, сталь 20). Потенциостатически осажденные медные покрытия плотно сцеплены с поверхностью, в отличие от получаемых в водных некомплексных электролитах (в которых, за счет контактного осаждения, адгезия значительно ухудшается), что позволяет напрямую покрывать электроотрицательные подложки медью в растворах на основе эталайна.

Благодарности

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшову за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера и С.С. Адилову за измерения на оптико-эмиссионном спектрометре.

Литература

1. Гамбург Ю., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2015. – Т. 438.
2. Dini J. W., Snyder D. D. Electrodeposition of copper // Modern electroplating. – 2010. – С. 33-78.
3. Hansen B. B., Spittle S., Chen B., Poe

D., Zhang Y., Klein J. M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B. W. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications // *Chemical reviews*. – 2020. – Т. 121, № 3. – С. 1232-1285.

4. Electrodeposition from ionic liquids. / Endres F., Abbott A., MacFarlane D. R.: John Wiley & Sons, 2017.

5. Hartley J. M., Ip C.-M., Forrest G. C., Singh K., Gurman S. J., Ryder K. S., Abbott A. P., Frisch G. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents // *Inorganic chemistry*. – 2014. – Т. 53, № 12. – С. 6280-6288.

6. Yang C., Zhang Q., Abbott A. P. Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent // *Electrochemistry Communications*. – 2016. – Т. 70. – С. 60-64.

7. Zaytsev O. I., Ehrenburg M. R., Molodkina E. B., Broekmann P., Rudnev A. V. Over-and underpotential deposition of copper from a deep eutectic solvent: Pt (111) single crystal versus polycrystalline Pt substrates // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – С. 116940.

8. Abbott A. P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K. J., Ryder K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Т. 11, № 21. – С. 4269-4277.

9. Horcas I., Fernández R., Gomez-Rodriguez J., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Review of scientific instruments*. – 2007. – Т. 78, № 1. – С. 013705.

10. Краткий химический справочник. / Рабинович В., Хавин З. Я. Л.: Химия, 1991.

11. Реформатская И. И. Структурная и фазовая гетерогенность сплавов на основе железа и ее роль в процессах их пассивации и локальной коррозии // Автореферат дис.... докт. хим. наук. М. – 2004. – Т. 48. – С. 22.

М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 438.

2. Dini, J. W., & Snyder, D. D. (2010). Electrodeposition of copper. *Modern electroplating*, 33-78.

3. Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., & Doherty, B. W. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232-1285.

4. Endres, F., Abbott, A., & MacFarlane, D. (2017). *Electrodeposition from ionic liquids*. R.: John Wiley & Sons.

5. Hartley, J. M., Ip, C.-M., Forrest, G. C., Singh, K., Gurman, S. J., Ryder, K. S., Abbott, A. P., & Frisch, G. (2014). EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents. *Inorganic chemistry*, 53(12), 6280-6288.

6. Yang, C., Zhang, Q., & Abbott, A. P. (2016). Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent. *Electrochemistry Communications*, 70, 60-64.

7. Zaytsev, O. I., Ehrenburg, M. R., Molodkina, E. B., Broekmann, P., & Rudnev, A. V. (2022). Over-and underpotential deposition of copper from a deep eutectic solvent: Pt (111) single crystal versus polycrystalline Pt substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 116940.

8. Abbott, A. P., El Ttaib, K., Frisch, G., McKenzie, K. J., & Ryder, K. S. (2009). Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(21), 4269-4277.

9. Horcas, I., Fernández, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baro, A. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, 78(1), 013705.

10. Rabinovich, V., Havin, Z. YA. (1991). *Brief Chemical Reference*. Leningrad: Himiya.

11. Reformatskaya, I. I. (2004). *Structural and phase heterogeneity of iron-based alloys and its role in their passivation and local corrosion processes*. Abstract of the dis.... Doc. Of Chem. Sci. M., 48, 22.

References

1. Gamburg, YD., & Zangari, G. (2015). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*.



Информация об авторах

Филиппов Вадим Леонидович, аспирант, м.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация
Руднев Александр Викторович, к.х.н., в.н.с., ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Vadim L. Filippov, PhD student, junior researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation
Alexander V. Rudnev, PhD in Chemistry, leading researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель,
Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)
Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.



СЕРТИФИКАЦИЯ

**Сертификаты,
выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации и ООО «КАРТЭК»
в III квартале 2023 г.**

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты на соответствие	
ООО «Эталон», г. Москва	Добавка смазывающая «AddiLub»
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Бактерицид BioStab-5
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Самосшивающийся эмульсионный загуститель для ГРП
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Комбинированный дезэмульгатор-стабилизатор глин WCE-235
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Деструктор WGB-2
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Бактерицид AMA-35-DP
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-A8»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS- EZYMUL»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент полимерсиликатный «АМИСИЛ-2»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Асфальт сульфированный AM и AM-1
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Органофильный бентонит для буровых эмульсий «GERTEKS-CLAY»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-F1»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «GERTEKS-A7»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «GERTEKS-E1»



СЕРТИФИКАЦИЯ

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов «GERTEKS-M1», «GERTEKS-M2»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов «GERTEKS-M3»
АО «Тулатеплосеть», г. Тула	Трубы стальные и изделия на основе пенополи- мерминеральной теплогидроизоляции
ООО «КВС Интернэшнл», г. Москва	Гелеобразующий агент на дизельной основе DWP-101
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Органофильный бентонит для буровых эмульсий «GERTEKS-BP 32»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Ксантановая камедь «GERTEKS»
Сертификаты на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти	
ООО ПТФ «ЭРА», г. Самара	Реагент для подготовки нефти ЭРА-ПН-1 (марки А, Б, В)
АО «Тулатеплосеть», г. Тула	Трубы стальные и изделия на основе пенополи- мерминеральной теплогидроизоляции
ООО «Эталон», г. Москва	Добавка смазывающая «AddiLub»
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Бактерицид BioStab-5
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Самосшивающийся эмульсионный загуститель для ГРП
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Комбинированный деэмульгатор-стабилизатор глин WCE-235
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Деструктор WGB-2
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Бактерицид AMA-35-DP



СЕРТИФИКАЦИЯ

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-A8»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-EZYMUL»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент полимерсиликатный «АМИСИЛ-2»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Ингибитор сальникообразования «GERTEKS-S71»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Асфальт сульфированный АМ и АМ-1
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Органофильный бентонит для буровых эмульсий «GERTEKS-CLAY»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-F1»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «GERTEKS-A7»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «GERTEKS-E1»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов «GERTEKS-M1», «GERTEKS-M2»
ООО «ГЕРТЕКС», г. Новозыбков	Модификатор реологии буровых растворов «GERTEKS-M3»
ООО «КВС Интернэшнл», г. Москва	Гелеобразующий агент на дизельной основе DWP-101
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Органофильный бентонит для буровых эмульсий «GERTEKS-BP 32»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Ксантановая камедь «GERTEKS»
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Москва	Жидкий деструктор LPD-1

Подписано в печать 01.09.2023. Формат 60х90 1/8. Печать офсетная. Бумага мелованная. Печ. л. 9.

Заказ 911/2. Отпечатано в ООО «Типография КоПринт»

127411, г. Москва, шоссе Дмитровское, д. 157, стр. 9, офис 91114.

Тел: +7 (499) 995-19-55. e-mail: koprntmsc@gmail.com

ИЛ «Центр физхимэкспертизы»

Испытательная лаборатория «ЦЕНТР СУДЕБНЫХ И НЕСУДЕБНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ И ИССЛЕДОВАНИЙ» (ИЛ «Центр физхимэкспертизы», Аттестат аккредитации ТЭК RU. 03 ЮЛ22-Кор-019), созданная совместно Центральным научно-исследовательским институтом коррозии и сертификации и Институтом физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, проводит **все виды физико-химических анализов, экспертиз, обследований материалов и оборудования, в том числе для арбитражных процессов**. По результатам работы оформляются официальные протоколы и заключения.

ИЛ «Центр физхимэкспертизы» проводит также **анализы химических продуктов, нефти и нефтепродуктов на содержание легких хлорорганических соединений (ЛХОС) и четвертичных аммонийных соединений (ЧАС)**.

+7 985 776 10 21

+7 916 233 96 59

e-mail: cartec-com@mail.ru





ЗАО «ЭЛЕКТРОХИМЗАЩИТА»

РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОДОВ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ СЕРИИ «ЭЛЭР» ИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО ЭЛАСТОМЕРА ДЛЯ УСТАНОВОК КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СООРУЖЕНИЙ В ГРУНТЕ, ПРЕСНОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ

Собственная оригинальная, согласованная с ОАО «ГАЗПРОМ» и ОАО «ВНИИСТ» нормативно-техническая документация по проектированию, монтажу и эксплуатации эластомерных электродов.

Продукция аттестована к серийному производству и применению в 1999 году Межведомственной комиссией ОАО «ГАЗПРОМ», сертифицирована органами Госстандарта РФ, разрешена к применению Ростехнадзором РФ.

Продукция эксплуатируется БОЛЕЕ 20 ЛЕТ

**ШИРОКИЙ
СПЕКТР
СЕРИЙНО
ВЫПУСКАЕМЫХ
МОДИФИКАЦИЙ
ЭЛЕКТРОДОВ**

- ЭЛЕКТРОДЫ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ ПРОТЯЖЕННОГО ТИПА
- МОДУЛИ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ
- ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ГЛУБИННЫХ АНОДНЫХ ЗАЗЕМЛЕНИЙ
- КОМПЛЕКТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ВСЕХ МОДИФИКАЦИЙ В ЗАВОДСКОЙ КОКСОВОЙ УПАКОВКЕ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КПД ЗАЩИТЫ 85–90 %

www.anod-er.ru

ЗАО «ЭХЗ»

Тел./факс (4872) 26-77-76, 70-01-33

E-mail: ehz@tula.net; ehz-eler@mail.ru