

УДК 620.193.2

Развитие традиционных и разработка новых средств и способов противокоррозионной защиты металлов

А.К. Буряк, Ю.И. Кузнецов, А.И. Маршаков и А.М. Семилетов*

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

*E-mail: semal1990@mail.ru

Аннотация

В статье обсуждается актуальность и задачи журнала «Коррозия: защита материалов и методы исследований». Приведена история коррозионных работ в ИФХЭ РАН, дано краткое описание исследований лабораторий, представляющих коррозионное направление ИФХЭ РАН.

Ключевые слова: коррозия, защита металлов, методы исследований.

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.; После доработки 10.03.2023 г.; Принята к публикации 15.03.2023 г.

1. Введение

Коррозия металлов является огромным бедствием для экономики любой страны и в целом человечества. Рост использования современной цивилизацией разных металлов и сплавов расширяет потребность в их защите от коррозии, и эта проблема остается весьма актуальной. Коррозионный ущерб в США, включавший не только прямые, но и дополнительные издержки (связанные с обслуживанием и ремонтом аппаратуры, конструкции и изделий), увеличился с 5,5 млрд \$ в 1947 г. до 300 млрд \$ в 1995 г. [1, 2]. Относительно недавно, на рубеже XX и XXI веков в США Национальной ассоциацией инженеров-коррозионистов (NACE) проведено исследование затрат на коррозию и превентивные стратегии в этой стране [3]. Оказалось, что прямой ущерб от неё в США составлял 276 млрд \$, т.е. $\approx 3,1\%$ валового внутреннего продукта (ВВП) страны, а потери металла, включающие вышедшие из строя металлические конструкции, изделия, оборудование, достигли 20% годового производства стали. По данным Всемирной Организации Коррозии ежегодные глобальные затраты на коррозию в 2013 г. составили 2,5 трлн \$, что превысило 3% мирового ВВП [4]. Несмотря на это, недооценка коррозионной опасности во многих странах, к сожалению, включающая и нашу страну, очевидна.

Открывая новый журнал, наша редколлегия надеется, что современная коррозионная тематика и научные основы противокоррозионной защиты металлов найдут широкое освящение на его страницах. В свою очередь, это будет

способствовать повышению знаний в области коррозии и методов борьбы с ней техников, инженеров и руководителей отечественных предприятий. Неслучайно создание такого журнала происходит в Институте, в котором изучение коррозии металлов и сплавов, а также разработка методов борьбы с ней продолжается более 80 лет.

2. История коррозионных исследований в ИФХЭ РАН

История коррозионных исследований в нашем Институте начиналась с работ его основателя – выдающегося физико-химика академика Владимира Александровича Кистяковского (1865–1952). Систематические коррозионные исследования начались в 1929 г. в коллоидно-электрохимической Лаборатории (ЛАКЭ) (г. Ленинград), директором которой был В.А. Кистяковский, организатор первой в России лаборатории физической химии и электрохимии (1904 г.). Еще в ЛАКЭ Владимир Александрович занимался важными исследованиями пассивности и коррозии металлов. Принимая активное участие в Международных конгрессах по прикладной химии и будучи Секретарем их русского отдела, Кистяковский в 1909 г. в Лондоне был избран почетным вице-президентом конгресса. В 1929 г. Владимир Александрович был избран академиком АН СССР. Большое внимание он уделял педагогической работе, читал курсы лекций по физической химии, электрохимии, коллоидной химии. Его аспирантами были впоследствии видные ученые нашего Института профессора Ксения Михайловна Горбунова (1904–1990) и Ашот Тигранович Ваграмян (1908–1973).

В 1934 г. Академия наук была переведена в Москву, а ЛАКЭ преобразована в Коллоидно-электрохимический институт АН СССР (КЭИН), директором которого до 1939 г. оставался академик Кистяковский. Значительную часть своей научной деятельности Владимир Александрович посвятил फिल्मовой (пленочной) теории пассивности металлов и методам антикоррозионной защиты. По его инициативе и под его руководством в 1934 г. была проведена Первая Всесоюзная конференция по коррозии металлов, а в 1938 г. он организовал совещание по вопросам коррозии и борьбы с ней, а также выпуск представленных на нем научных трудов. В 1937 г. в КЭИНе была организована группа по металлическим покрытиям, вошедшая позже в электрохимический отдел, который возглавил член-корреспондент АН СССР Николай Алексеевич Изгарышев (1884–1956), впервые открывший явление пассивности металлов в неводных электролитах.

В 1939 г. директором КЭИНа стал другой выдающийся физикохимик, один из основателей современной электрохимии академик Александр Наумович Фрумкин (1895–1976). Заведуя кафедрой электрохимии МГУ им. М.В. Ломоносова с 1933 по 1976 гг. и возглавляя редакцию основанного по его инициативе журнала “Электрохимия” (1965–1976), А.Н. Фрумкин во многом способствовал формированию нового поколения физикохимиков, исследовавших проблемы

электрохимического и коррозионного поведения металлов. Созданная им школа электрохимиков получила широкое признание в мире, а его работы по изучению структуры двойного электрического слоя, перенапряжения реакции выделения водорода на металлах и потенциала нулевого заряда сыграли важную роль в развитии физико-химических представлений о механизме электрохимической коррозии металлов. Научные достижения А.Н. Фрумкина высоко оценены в нашей стране и за рубежом. Ему присуждены Ленинская и трижды Государственная премии СССР, присвоено звание Героя Социалистического Труда. Он избирался членом нескольких зарубежных академий наук, почетным доктором ряда университетов, награжден палладиевой медалью Американского электрохимического общества.

В 1945 г. КЭИН был переименован в Институт физической химии АН СССР. А.Н. Фрумкин возглавлял его до 1949 г., а затем директором стал выдающийся учёный в области физической химии и металловедения член-корреспондент АН СССР Георгий Владимирович Акимов (1901–1953). Его труды в области металловедения, разработки теории структурной коррозии, исследований неравновесных потенциалов в коррозионном процессе и электрохимии оксидных плёнок на металлах представляют фундаментальные достижения науки. Они позволили наряду с созданными им коррозионностойкими и специальными сплавами решить ряд крупных задач для промышленности. Его совместные работы с член-корреспондентом АН СССР Алексеем Тихоновичем Тумановым (1909–1976) по созданию жаростойких сталей и сплавов для авиационной техники были награждены Госпремией СССР. С приходом в наш Институт Георгия Владимировича ещё в 1939 г. коррозионные исследования получили мощное развитие. Под его руководством в эвакуации (1941–1943) лаборатория защиты металлов от коррозии выполняла большую работу по оказанию помощи оборонным заводам.

В 1946 г. в ИФХ АН СССР был сформирован ряд отделов, в том числе Отдел коррозии металлов, руководимый Г.В. Акимовым, сыгравший важную роль в подготовке научных кадров. Развернутые в нем широким фронтом работы фундаментального и прикладного значения сделали наш Институт головным в Академии наук по изучению коррозии металлов и их защиты. Отдел состоял из двух лабораторий: коррозии сплавов (зав. Г.В. Акимов) и электрохимической коррозии, которой руководил д.х.н., проф. Никон Данилович Томашов (1905–1994) и Бюро коррозионных станций, включавшего первые в стране станции – Звенигородскую, Московскую, Северную и Южную (зав. Г.В. Акимов).

В 1953 г. после кончины Г.В. Акимова директором Института стал академик Виктор Иванович Спицын (1902–1988), проработавший на этой должности 35 лет. Хотя основные интересы Виктора Ивановича лежали в области неорганической химии и радиохимии, он много сделал для развития коррозионного направления в нашем Институте. По его инициативе для Института в 1985 г. был построен новый 6-ти этажный лабораторный корпус, в котором расположены лаборатории, исследующие

коррозию и защиту металлов. Под его руководством выполнялись и некоторые коррозионные исследования, важные для атомной промышленности. В частности, совместно с Отделом радиохимии, организованным В.И. Спицыным в 1953 г., были исследованы электрохимические и коррозионные свойства некоторых радиоактивных металлов, например, технеция (А.Ф. Кузина, О.А. Балаховский, П.В. Стрекалов). Академик В.И. Спицын уделял большое внимание организации в Институте коррозионных исследований, связанных с решением крупных государственных задач, в том числе, с повышением обороноспособности страны и развитием атомной промышленности.

В 1953 г. зав. отделом коррозии в ИФХ АН СССР стал проф. Н.Д. Томашов, сочетавший эту работу с созданием первой в СССР кафедры коррозии металлов (МИСИС в 1949 г.) и педагогической деятельностью. В 1953 г. решением Президиума АН СССР в Отделе коррозии были организованы лаборатории коррозии и защиты металлических сооружений (зав. – ученик и последователь Г.В. Акимова д.х.н. Иосиф Львович Розенфельд) и лаборатория № 10 (зав. к.т.н. М.М. Куртепов). Лаборатория коррозии сплавов и лаборатория электрохимической коррозии были объединены в одну лабораторию коррозии сплавов (зав. проф. Н.Д. Томашов).

Важным событием для Института стала организация в 1958 г. лаборатории высокотемпературной и радиационно-химической коррозии. Ее руководителем стал один из организаторов атомного проекта, трижды лауреат Сталинской премии, Герой Социалистического Труда проф., д.т.н. Юрий Николаевич Голованов (1911–1972). С 1971 г. эту лабораторию возглавил проф. Александр Иванович Красовский (1922–1986). Интенсивные работы, проводимые в ней, привели к созданию в 1976 г. на ее базе отдела “Физико-химических основ кристаллизации металлов и соединений из парогазовых сред”. Кроме лаборатории самого А.И. Красовского, в отдел вошли: лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений (зав. д.т.н., проф. Радий Константинович Чужко) и сначала сектор, а с 1980 г. – лаборатория металловедения технеция (зав. к.т.н. О. А. Балаховский).

В 1965 г. руководителем Отдела коррозии стал проф. И.Л. Розенфельд (1914–1981), возглавивший также лабораторию ингибиторов коррозии. В этот отдел входили лаборатория коррозии металлов и сплавов (зав. проф. Н.Д. Томашов), лаборатория № 10 и с 1966 г. лаборатория коррозии металлов в природных условиях, которую возглавлял заслуженный деятель науки и техники РСФСР, проф. Юрий Николаевич Михайловский (1924–2003). В 1972 г. он стал зав. Отделом коррозии.

Когда Правительством СССР Институту было поручено решение важнейших проблем по защите от коррозии различных изделий многих отраслей отечественной промышленности, в 1973 г. для выполнения правительственного задания был создан Отдел противокоррозионной защиты во главе с И.Л. Розенфельдом. В него вошли: лаборатория ингибиторов коррозии, лаборатория № 10 (в 1978 г. М.М. Куртепова сменил к.х.н. Владимир Иванович Казарин) и новая лаборатория синтеза средств

противокоррозионной защиты. Её научным руководителем стал академик Александр Васильевич Фокин (1912–1998), а с 1988 г. – к.х.н. Михаил Валерьевич Поспелов (1935–1990). В 1975 г. в Отделе противокоррозионной защиты была организована лаборатория коррозионного материаловедения. Лаборатория была создана на базе группы сотрудников Сектора физических методов исследования. Возглавил ее старший научный сотрудник, к.ф.-м.н. Андрей Петрович Захаров. Для решения важной задачи обеспечения обороноспособности страны в 1981 г. по инициативе академика В.И. Спицына в этом Отделе была создана лаборатория физико-химических основ защиты охлаждающих систем радиотехнической аппаратуры от коррозии (зав. к.х.н. Юрий Игоревич Кузнецов).

В связи с кончиной в 1981 г. И.Л. Розенфельда зав. отделом ПКЗ с 1982 г. по 1988 г. стал д.х.н., проф. Михаил Николаевич Фокин. В 1986 г. была организована новая лаборатория топохимических превращений в поверхностных слоях (зав. д.х.н. Алексей Георгиевич Акимов (1938–2004), в работах которой коррозионная тематика развивалась применительно к микроэлектронике. В том же году д.ф.-м.н. А.П. Захаровым был организован Отдел физикохимии поверхности металлов, в который, кроме возглавляемой им лаборатории, вошли лаборатория А.Г. Акимова и лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений.

В 1988 г. директором ИФХАН СССР стал один из крупнейших ученых в области физикохимии электродных процессов д.х.н., проф. Юрий Михайлович Полукаров (1927–2010), в течение многих лет руководивший лабораторией строения поверхностных слоев. В 1990 г. Юрий Михайлович был избран член-корреспондентом АН СССР. Его фундаментальные исследования по электроосаждению металлов и сплавов, начальных стадий их электрокристаллизации, образованию аморфных сплавов и другие являются чрезвычайно важными для создания покрытий, в том числе, используемых для защиты металлов и сплавов от коррозии. Прекрасный экспериментатор Ю.М. Полукаров всегда уделял большое внимание развитию новых методов исследований и их приборной базы. Под его руководством впервые были выполнены комплексные исследования несовершенств кристаллической решетки в электрохимически осажденных металлах с привлечением разнообразных структурно-чувствительных методов.

Ученый с широкой эрудицией, он был более 10 лет главным редактором журналов “Электрохимия” и “Защита металлов”, а также членом редколлегии этих журналов и “Успехи химии”. Юрий Михайлович был опытным педагогом, профессором кафедры технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Руководя ИФХ РАН в трудные годы его истории, Ю.М. Полукаров сумел сохранить ядро Института и способствовал развитию коррозионного направления исследований. Так, в 1990 г. была создана лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний, которую 30 лет возглавлял к.х.н. Сергей Валентинович

Олейник, а после его смерти – к.х.н Юрий Александрович Кузенков. Созданная в 1988 г. лаборатория высокотемпературного окисления и защиты тугоплавких металлов (зав. д.х.н. Марк Самуилович Цирлин) с 1992 г. стала сектором (зав. к.х.н. Анатолий Владимирович Касаткин) и вошла в состав лаборатории гетерогенного синтеза тугоплавких соединений (зав. д.х.н. Радий Константинович Чужко, с 2004 г. по 2016 г. – д.х.н. Юрий Викторович Лахоткин, а с 2016 г. по настоящее время – к.х.н. Владимир Владимирович Душик).

В 1988 г. в Институте были распущены отделы и основными структурными единицами стали лаборатории. Координация работы близких по тематике лабораторий осуществляется соответствующей секцией Ученого совета Института. Председателем секции “Физико-химические проблемы коррозии, электрохимии, защитных покрытий и кристаллизации” стал д.х.н., проф. М.Н. Фокин. В 2003 г. она была преобразована в секцию “Химическое сопротивление материалов, защита металлов от коррозии и окисления”, председатель – д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецов.

С 2002 г. по 2005 г. директором ИФХ РАН являлся член-корреспондент РАН, а с мая 2003 г. академик РАН, Аслан Юсупович Цивадзе, внесший большой вклад в развитие структуры нашего Института и его научной тематики. В 2006 г. наш Институт после включения в его состав Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН был преобразован в Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). В новой лаборатории, руководимой Асланом Юсуповичем, успешно развивались исследования в областях: супрамолекулярной химии, химии и технологии краун-соединений, материалов для электрохимической энергетики и молекулярной электроники. А.Ю. Цивадзе уделял большое внимание и дальнейшему развитию коррозионной тематике Института, впервые в 2003 г. в штатное расписание Института им введена должность зам. директора Института по научной работе по коррозии и защите металлов. По инициативе Аслана Юсуповича в ООО “Наука и технология” (2003–2022) был создан ежемесячный научно-технический, производственный и учебно-методический журнал “Коррозия: материалы, защита”.

Наш Институт совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина впервые в РФ провели Европейский конгресс по коррозии (EUROCORR, 2010), а с ВНИИ авиационных материалов (НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ) – Международную конференцию памяти Г.В. Акимова “Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии” (2011 г. и 2014 г.) В Институте ежегодно стали проводиться Конференция-конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых, с вручением победителям дипломов и именных премий (среди коррозионистов – премия Г.В. Акимова), а также 10 поощрительных премий за 1–3 места.

В Институте были проведены и другие международные и российские конференции по коррозионной тематике. В декабре 2005 г. состоялись конференции

по коррозии металлов и сплавов: посвященная 100-летию профессора Н.Д. Томашова “Новые материалы и технологии в противокоррозионной защите в промышленности”. В сентябре 2007 г. ИФХЭ РАН принимал активное участие в организации и проведении XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в Москве.

IX Международный Фрумкинский симпозиум “Материалы и технологии 21-го века”, состоявшийся в Москве (октябрь, 2010 г.), по инициативе нашего Института включил в свою работу секцию “Коррозия и защита металлов”. В 2014 г. ИФХЭ РАН совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина провели конференцию по коррозии и защите металлов, посвященную 100-летию И.Л. Розенфельда. В апреле 2016 г. в Институте была проведена III Международная конференция “Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии”, посвященная памяти Г.В. Акимова. С 2017 г. в Институте проводится регулярная конференция “Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов”, посвященная памяти Ю.М. Полукарова.

С 2016 г. по настоящее время А.Ю. Цивадзе является научным руководителем нашего Института, а его директором – член-корреспондент РАН Алексей Константинович Буряк. В настоящее время исследованием коррозии и защиты металлов занимаются 7 лабораторий Института.

3. Краткое описание лабораторий, представляющих коррозионное направление ИФХЭ РАН

Руководителем научного направления “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” является д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецов. В настоящее время в ИФХЭ РАН оно включает 7 лабораторий. В 1991 г. лаборатория ингибиторов коррозии металлов была переименована в лабораторию окисления и пассивации металлов и сплавов, а упомянутая выше лаборатория Ю.И. Кузнецова – в лабораторию физико-химических основ ингибирования коррозии металлов.

Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов, зав. лаб. д.х.н. Н.Н. Андреев

Основные направления исследований: механизм действия и методы оптимизации химической структуры средств парофазной защиты металлов и мигрирующих ингибиторов коррозии (МИК) в железобетоне; разработка технических средств мониторинга противокоррозионной защиты.

Защита материалов: от атмосферной коррозии летучими (ЛИК) и камерными ингибиторами (КИН); от коррозии стальной арматуры в бетоне.

Средства мониторинга противокоррозионной защиты: приборное оборудование и программное обеспечение для вольтамперометрических исследований,

спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), оценки скоростей коррозии методом поляризационного сопротивления.

На Рисунке 1 приведены примеры противокоррозионной защиты (ПКЗ) весьма крупных и ценных изделий с помощью ЛИК, разработанных в лабораториях Н.Н. Андреева и Ю.И. Кузнецова (с марта 2023 г. лаб. А.А. Чиркунова). Так, на “Севмаше” по заказу Индии при ремонтных работах их будущего авианосца “Витъямодите” совместно с ООО “Энергоспецэксплуатация” и ООО “ИФХАН” внедрены новые технологии ингибиторной защиты теплообменной аппаратуры и топливных цистерн. Они включали ЛИК и преобразователи ржавчины, содержащие ингибиторы коррозии.

Противокоррозионная защита летучими ингибиторами атмосферной коррозии



Консервация топливных баков



Консервация газовых турбин



Консервация цистерн хранения
авиационного топлива



Модули ингибированного воздуха

Рисунок 1. Примеры использования ЛИК для временной защиты крупногабаритных изделий марки ИФХАН.

ЛИК марки ИФХАН использовались также для консервации крупногабаритных газовых турбин или цистерн хранения авиационного топлива. В нашей совместной работе с ООО “Резерв” успешно опробованы эти ЛИК при защите военной техники и запчастей к ней в модулях ингибированного воздуха. Этим далеко не исчерпываются такие ПКЗ технологии. К ним относятся защита резерва труб Газпрома линасилом ИФХАН 8, защита оборудования этим ЛИК на заводе “Комсомолец” в Тамбове. На базе ИК ИФХАН 116 разработана технология гидроиспытаний и ингибированная

упаковочная бумага, полимерная ингибированная пленка создана на базе ИФХАН 112, превышающая по качеству зарубежные упаковочные пленки.

Лаборатория защиты от коррозии металлов и сплавов в сильноагрессивных средах, зав. лаб. д.т.н. В.А. Головин

Основные направления исследований: физическая химия противокоррозионных полимерных покрытий, в частности, процессов сорбции и массопереноса водных растворов электролитов в материалах на основе реактопластов, разработка новых материалов и покрытий.

Методы испытания покрытий и оценки долговечности: коррозионные испытания, измерения адгезии и электрохимические методы, преимущественно СЭИ.

Защита от коррозии технологического оборудования в высокоагрессивных средах, в частности на атомных электростанциях, крупных емкостях и т.п.

Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений, зав. лаб. к.х.н. В.В. Душик

Основные направления исследований: физико-химические основы гетерогенных процессов формирования тугоплавких металлов и сплавов. Методы и способы получения покрытий: химическое газофазное осаждение (CVD), диффузионное насыщение, ионно-плазменное осаждение.

Научные основы: термодинамика, кинетика, механизм кристаллизации, структура и свойства покрытий.

Защита материалов: от коррозии и окисления, эрозии и износа.

Свойства разработанных покрытий: теплозащитные вольфрамовые покрытия для электротехнической промышленности (электронных вакуумных приборов) позволяют увеличить мощности в 3 и более раз, повысить ресурс и отказоустойчивость в 4 и более раз и сделать возможным температуру эксплуатации выше 2000°C (Рисунок 2).

Заслуживают также внимания покрытия, полученные в лаборатории, на основе карбида вольфрама. Метод CVD позволяет наносить равномерные покрытия на изделия сложной геометрии, например, на трубки и капилляры, внутренние каналы переменного сечения и внешние поверхности любой формы. Кроме того, карбиды вольфрама обладают высокой коррозионной стойкостью в растворе кислот (H_2SO_4 , HCl , HF), растворах H_2S , нейтральных средах естественной аэрации, а также кислых и нейтральных средах сложного состава. Характерно, что пористость покрытий не превышает 0,02%. Важным свойством таких покрытий является их износостойкость, обусловленная высокой твердостью (от 4 до 40 ГПа). Она по уровню равна и даже выше твердого сплава ВК6. Весьма ценным является их высокая абразиво- и трибокоррозионная стойкость.



Рисунок 2. Теплозащитные, дугостойкие и другие функциональные покрытия.

Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах, зав. лаб. к.х.н. Ю.А. Кузенков

Основные направления исследований: разработка экологически безопасных конверсионных покрытий (КП) марки ИФХАНАЛ (толщиной 3–6 мкм), взамен хроматных растворов, предназначенных для химического оксидирования сплавов систем Al–Mg, Al–Mg–Si, Al–Mg–Li, Al–Mg–Cu–(Zn). Автоклавные коррозионные испытания при повышенных давлениях (до 160 атм.) и температурах (до 300°C).

Поверхность для химического оксидирования должна иметь стандартную подготовку: травление в NaOH и осветление в азотной кислоте. КП наносится 30–50 мин при $t = 80^{\circ}\text{C}$. После получения КП его наполняют в растворе ИК 30–60 мин при $t = 95–97^{\circ}\text{C}$. Испытания образцов сплава АМг-2 с КП+ЛКП (порошковая краска) показали (Рисунок 3), что величина отслоения ЛКП от надрезов (мм) после 300 ч испытаний в камере соляного тумана (ASTM B117) при использовании КП ИФХАНАЛ-3 значительно меньше, чем без него и может быть такой же, как в случае хроматного КП.



Рисунок 3. Результаты испытания алюминиевых сплавов в КСТ без и с КП (хроматное или ИФХАНАЛ-3) при последующей порошковой окраске и нанесением надреза покрытия.

Лаборатория коррозии металлов в природных условиях, д.х.н., проф. А.И. Маршаков

Основные направления исследований: изучение кинетики и механизма коррозии конструкционных материалов в атмосфере, грунтах, морской и речной воде, с целью создания методов прогнозирования коррозии; разработка методологии мониторинга и диагностики коррозионной защищенности металлических конструкций и изделий в природных условиях.

Методы и основные результаты исследований. Натурные испытания в атмосфере материалов и средств их противокоррозионной защиты проводятся на Московской, Звенигородской, Северной (Мурманская обл., п. Дальние Зеленцы) и Дальневосточной (г. Владивосток) коррозионных станциях. Разработаны модели атмосферной коррозии для оценки долговременных коррозионных потерь металлов в любых регионах мира; проведено картографирование континентальной территории РФ по величине коррозионных потерь типовых конструкционных металлов (Рисунок 4) разработана модель влагопереноса в полимерных композиционных материалах при их длительном старении в переменных внешних условиях.

Коррозионно-механические испытания металлических материалов, в результате которых установлен механизм коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) трубных сталей в грунтовых электролитах. Был разработан совместно с ООО “Газпром-ВНИИГАЗ” и лабораториями Н.Н. Андреева и Ю.И. Кузнецова ингибитор КРН для защиты магистральных газопроводов. Этот ингибитор снижает в 3 раза скорость роста уже существующей трещины в слабокислом растворе и в 10 раз скорость роста трещины в среде, содержащей H_2S . Ингибитор не ухудшает адгезионные характеристики защитного покрытия.

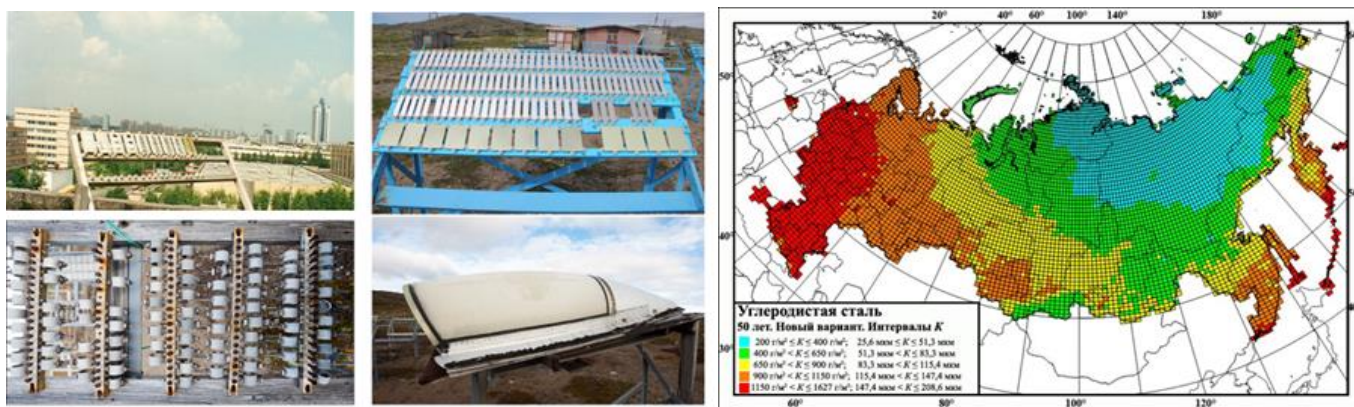


Рисунок 4. Испытания образцов материалов и изделий на коррозионных станциях ИФХЭ РАН и карта территории России по интервалам коррозионных потерь углеродистой стали за 50 лет экспозиции.

Проведены исследования коррозионного поведения металлических материалов в природных электролитах с помощью различных электрохимических, коррозионных и аналитических методов. В результате усовершенствованы методы и устройства коррозионного мониторинга и диагностики коррозионной защищенности подземных трубопроводов, разработаны новые ингибиторные композиции на основе кремнеорганических соединений для защиты конструкционных металлов от атмосферной коррозии.

Испытания в камерах искусственного климата (тепла-влаги, соляного тумана, сернистого газа), в результате которых определена коррозионная стойкость новых материалов по заказу организаций и предприятий различных отраслей промышленности.

Лаборатория строения поверхностных слоев, к.х.н. Н.А. Поляков

Основные направления исследований: фундаментальные и прикладные вопросы электроосаждения и химико-каталитического нанесения покрытий металлами, сплавами и композитами, исследование и прогнозирование функциональных свойств таких покрытий, формирование наноструктурированных покрытий и материалов электрохимическими методами и разработка способов их применения.

Назначение разрабатываемых покрытий и наноматериалов: защита от коррозии и износа деталей машин и оборудования, работающих, в том числе, в высоконагруженных условиях и высокотемпературных средах, электрокаталитическое и электроаналитическое применение структурированных электродов для проведения структурночувствительных реакций, гальванические покрытия для микроэлектроники.

Возможности лаборатории: импортозамещение, реинжиниринг, локализация и разработка новых гальванических технологий и процессов обработки поверхности; разработка технологий переработки техногенных отходов и рециклинга ценных

компонентов электрохимическими методами; проведение технологических аудитов гальванических производств, в том числе выявление причин возникновения брака металлических покрытий; полное техническое сопровождение, сервис и консультирование в области гальванических технологий и обработки поверхности.

С момента создания (1929 г.) в лаборатории строения поверхностных слоев всегда параллельно проводились и фундаментальные, и прикладные работы в области получения разнообразных электрохимических покрытий металлами и сплавами. Результаты этих работ сегодня лежат в основе многих гальванических процессов, реально применяемых в промышленности. В структуре РАН на данный момент это единственная лаборатория такого профиля.

С одной стороны, накопленные в лаборатории компетенции дают возможность проводить работы для традиционных отраслей: от технологического аудита и консалтинга до реинжиниринга или импортозамещения гальванических технологий. С другой – разрабатывать новые гальванические покрытия и функциональные материалы для защиты от коррозии, износа и иных специальных применений. В частности, в настоящий момент в лаборатории разработаны серии покрытий металлами, сплавами и композитами на основе Ni и Co с тугоплавкими металлами (W, Re, Mo), на основе Cr из сравнительно более безопасных электролитов Cr(III). Область применения таких покрытий достаточно широка (Рисунок 5), например: защитно-декоративные и жаростойкие покрытия, в т.ч. для высокотемпературных окислительных сред; твердые и износостойкие покрытия, в т.ч. для производства алмазного режущего инструмента; радиоэлектронной промышленности, электрокаталитические покрытия для производства H_2 , переработки CO_2 и электроаналитических приложений; покрытия материалов медицинского назначения и др.

На сегодняшний день в лаборатории, среди прочего, активно разрабатываются методы электроосаждения покрытий металлами, сплавами и композитами, которые невозможно получить из традиционных водных электролитов, с этой целью используются глубокие эвтектические растворители и ионные жидкости. Кроме того, в лаборатории в последние годы совместно с партнерами разрабатываются технологии переработки техногенных отходов с применением электрохимических методов, с целью извлечения стратегически ценных компонентов и их последующего повторного использования.

Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, к.х.н., А.А. Чиркунов

Основные направления исследований: изучение пассивации различных металлов и изделий водными растворами ингибиторов коррозии (ИК); исследование их адсорбции различными физико-химическими методами. Разработка и исследование особенности механизма защитного действия ИК различных сталей и других металлов

в растворах разных кислот, в том числе при повышенных температурах. Большое внимание уделяется относительно новому способу борьбы с коррозией Al и Mg сплавов, Cu и Zn, оцинкованной стали – супергидрофобизации (СГФ) их поверхности в сочетании с ИК.



Рисунок 5. Применение разработок лаборатории строения поверхностных слоев.

Методы и основные результаты исследований: кинетика и механизм ингибирования коррозии преимущественно органическими соединениями в водных и водно-органических растворах; коррозионные испытания в камерах тепла и влаги (КТВ), а также камере солевого тумана (КСТ). Исследование адсорбции и десорбции ИК методами эллипсометрии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса и др. Измерения краевого угла смачивания и продолжительности СГФ поверхности металлов и сплавов.

Экологически безопасными пассивирующими растворами могут служить водные растворы нетоксичных солей высших карбоновых кислот, являющихся поверхностно-активными веществами без (ИФХАН-39) или с небольшими добавками водорастворимых ИК (ИФХАН-39А), минерального масла (ИФХАН-39 АМ) или воска (ИФХАН-39В). На Рисунке 6 представлены результаты коррозионных испытаний этих пассивирующих составов в КТВ.

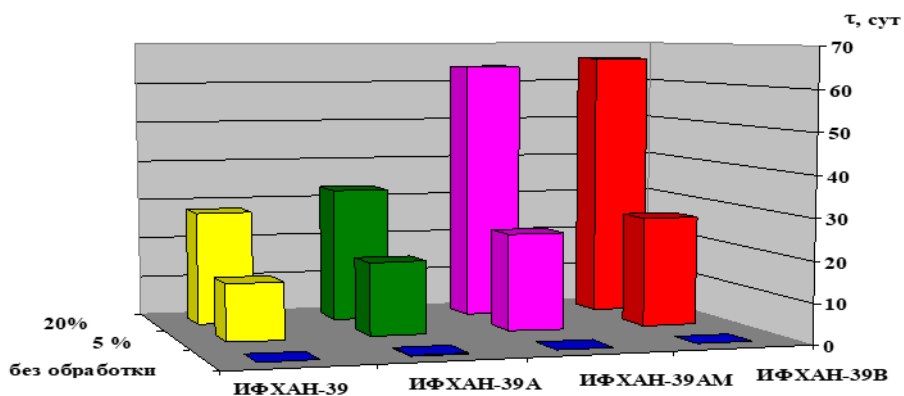


Рисунок 6. Коррозионное поведение стали после ее обработки (пассивации) в водном растворе ИФХАН-39 или его производными и экспозиции в КТВ.

Замена традиционного хромирования при ПКЗ оцинкованной стали (ОцСт) является одной из важных задач экологической безопасности. В этой лаборатории предложено использовать нетоксичные органические ИК, которые адсорбируясь на стали, образуют тонкие защитные пленки. Для этого заслуживает внимания получение наноразмерных (не более 70 нм) СГФ защитных пленок, которые получают последовательной пассивацией ОцСт в растворах алкилфосфоната и триалкоксисилана. Предложен экологически безопасный и эффективный метод получения тонких СГФ защитных пленок на оцинкованной стали для ее защиты в атмосферах разной коррозивности, основанный на последовательной пассивации, без и с предварительной лазерной обработкой (ЛО) поверхности. Каждый способ имеет свои преимущества. Получение пленок из водных растворов ИК делает технологию пожаробезопасной, а из спиртоводных растворителей позволяет использовать более концентрированные растворы гидрофобизирующего ИК (Рисунок 7), что сокращает продолжительность обработки.

Способ СГФ из этанольных растворов с предварительной ЛО в 2 раза эффективней радужного хромирования, защищающего ОцСт в КСТ лишь 75 ч. Использование водного раствора пока менее эффективно, но для более мягких условий временной защиты оно также может быть полезным.

Коррозионные лаборатории Института, как можно было заметить из весьма краткого описания их продолжительной истории, неоднократно сотрудничали с другими лабораториями при исследованиях коррозии металлов и разработке эффективных методов защиты от неё в различных областях отечественной промышленности. Одна из таких лабораторий, именуемая ранее (1975–1985) лабораторией коррозионного материаловедения, а в настоящее время – *Лаборатория поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях, к.ф.-м.н. Р.Х. Залавутдинов.*

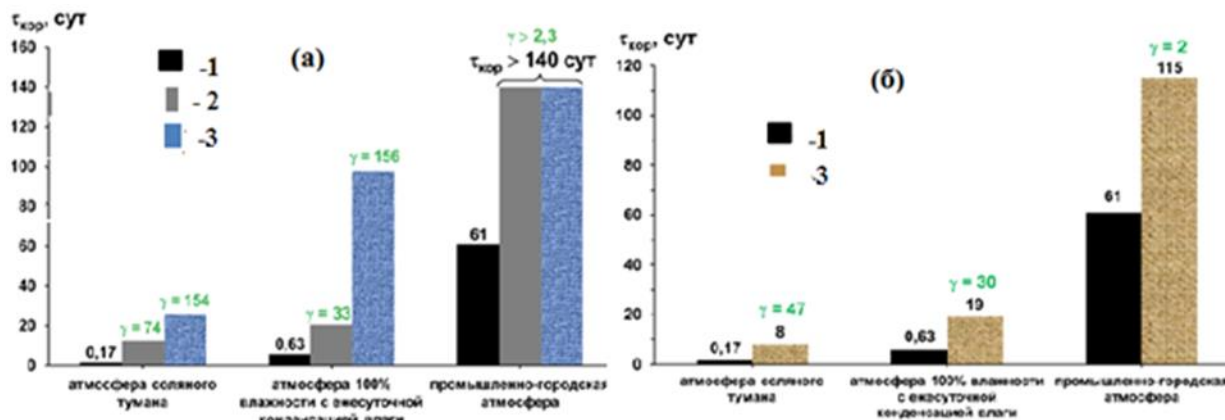


Рисунок 7. Защита ОцСт от атмосферной коррозии тонкими СГФ пленками: (а) – этанольные растворы: 1 – без обработки, 2 – послойная пассивация без предварительной ЛО 2,5 мМ ОДФК и 10 мМ ОТЭС (10% ОТЭС), 3 – с предварительной ЛО; (б) – водные растворы; γ – коэффициент торможения коррозии.

В связи с быстрым развитием ядерной и термоядерной энергетики, космической техники возникла потребность в таких новых научных направлениях, как плазмифика, плазмохимия, физикохимия ионно-, электронно- и лазерно-индуцированных процессов. Не прекращая сотрудничества с коррозионными подразделениями, эта лаборатория по решению дирекции начинает уделять указанным новым направлениям все большее внимание и в 1985 году в полном составе реорганизуется в “Лабораторию поверхностных процессов при радиационных воздействиях”, которую продолжал руководить д.ф.-м.н., проф. А.П. Захаров.

Этому в немалой степени способствовало также то, что в это же время по инициативе Лаборатории создается на базе ИФХ АН СССР и одного из институтов Министерства общего машиностроения СССР совместный “Структурно-аналитический центр”, призванный решать важные для обоих ведомств материаловедческие проблемы. Появление нового оборудования, кадров, научно-технических задач существенно усилили возможности обеих сторон. В 2014 г. лаборатория была реорганизована и получила вышеуказанное название.

Главной задачей лаборатории коррозионного материаловедения было проведение исследований структурно-фазовых превращений при различных воздействиях коррозионно-активных сред на конструкционные и модельные материалы, выявление механизмов различных коррозионных процессов. Лаборатория за короткое время была укомплектована квалифицированными и молодыми талантливыми кадрами, и самым современным на то время оборудованием: электронными микроскопами просвечивающего и сканирующего типов, электронографом, рентгеноспектральным микроанализатором, масс-спектрометрами, оже-спектрометром и другими приборами. С начала своего образования лаборатория

активно сотрудничала с другими лабораториями Института в рамках коррозионной тематики.

С помощью электронографических и масс-спектрометрических методов конкретизированы (совместно с группами Л.В. Фроловой и Ю.И. Кузнецова) два диаметрально противоположных метода пассивации металлов (А.Е. Городецкий, Д.Б. Богомолов, 1982–1983 гг.). Первый – формирование достаточно массивных защитных пленок на металле за счет воздействия ингибитора на процесс кристаллизации продуктов коррозии, и второй – формирование очень тонкого слоя с ингибитором, препятствующего дальнейшему окислению металла.

В ряде работ 1976–1983 гг. по окислению алюминия, титана, железа и меди в различных средах получена база данных о структурных особенностях формирования оксидных и гидроксидных пленок (сформированных в активных и пассивных областях растворения металлов) на различных этапах окисления (Р.Х. Залавутдинов, Д.Б. Богомолов, А.Е. Городецкий, А.Н. Ходан, В.В. Вечканов).

Совместно с лабораториями Н.Д. Томашова (ИФХ РАН) и М.И. Гусевой (ИАЭ им. И.В. Курчатова) предложен метод повышения коррозионной стойкости металлов (Р.Х. Залавутдинов, А.Е. Городецкий, 1981–1982 гг.) с помощью ионной имплантации металлами, ускоряющими катодный процесс и, как следствие, формирование защитной пленки. Этот метод позволяет существенно снизить потребление благородных металлов для создания особо коррозионно-стойких сплавов.

Совместно с лабораторией М.С. Цирлина решено несколько задач по созданию защитных покрытий на молибдене при высокотемпературном окислении в атмосфере воздуха (С.Ю. Рыбаков, 1990 г.).

В течение 1975–1980 гг. в лаборатории совместно с лабораторией ингибиторов коррозии были разработаны три новых алюминиевых высокотемпературных радиационностойких сплава для применения в атомной энергетике (В.А. Журавлев, С.Л. Канашенко, В.Л. Войтицкий). После всесторонней проверки работоспособности сплавов Президиум АН СССР выделил средства для приобретения самого современного уникального автоклавного комплекса для проведения как статических, так и динамических испытаний материалов. Лаборатория проделала огромную работу по комплектации, запуску и освоению комплекса (группа В.А. Журавлева). Позже он был передан коррозионистам и продолжает функционировать и в настоящее время.

В целом, структурные работы по проблеме коррозии металлов способствовали созданию более физической картины в несколько формализованных электрохимических описаниях коррозионных явлений.

Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, член-корреспондент РАН А.К. Буряк

Еще одной важной для коррозионных исследований является Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, член-корреспондент РАН А.К. Буряк.

Многие лаборатории ИФХЭ РАН изучают поверхности материалов и получаемые ими данные используются в коррозионных исследованиях. В частности, в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии разработан комплексный подход к исследованию химического состава и морфологии поверхностей конструкционных материалов. Метод включает в себя проведение комплексного анализа поверхностных соединений методами термодесорбционной масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, и лазерно-десорбционной масс-спектрометрии. Метод позволяет обнаруживать адсорбированные и хемосорбированные на поверхности органические и неорганические соединения, проводить их количественное определение и оценивать энергетику процессов десорбции [5]. Для неизвестных соединений возможно построение их структуры на основе экспериментальных масс-спектров, индексов удерживания и предсказанных величин, полученных методами машинного обучения. Для идентифицированных соединений возможно построение двумерных и трёхмерных диаграмм распределения по поверхности и по глубине проникновения в объём материала. Таким способом построены диаграммы распределения по поверхности сплава АМг-6 компонентов моющей и ингибирующей композиции, состоящей из аммонийной соли мета-нитробензойной кислоты и оксиэтилендифосфоновой кислоты, что позволило оценить однородность нанесения. Построены диаграммы распределения хлорид-иона по поверхности стали Ст3, подвергавшейся атмосферной коррозии, при этом достигнуты рекордные пределы обнаружения (Рисунок 8).

В заключение краткого обзора направлений исследований коррозии в ИФХЭ РАН необходимо отметить, что коррозионные проблемы в России многочисленны и пути их решения, предлагаемые специалистами-коррозионистами в различных отраслях промышленности и транспорта, чрезвычайно важны и актуальны.

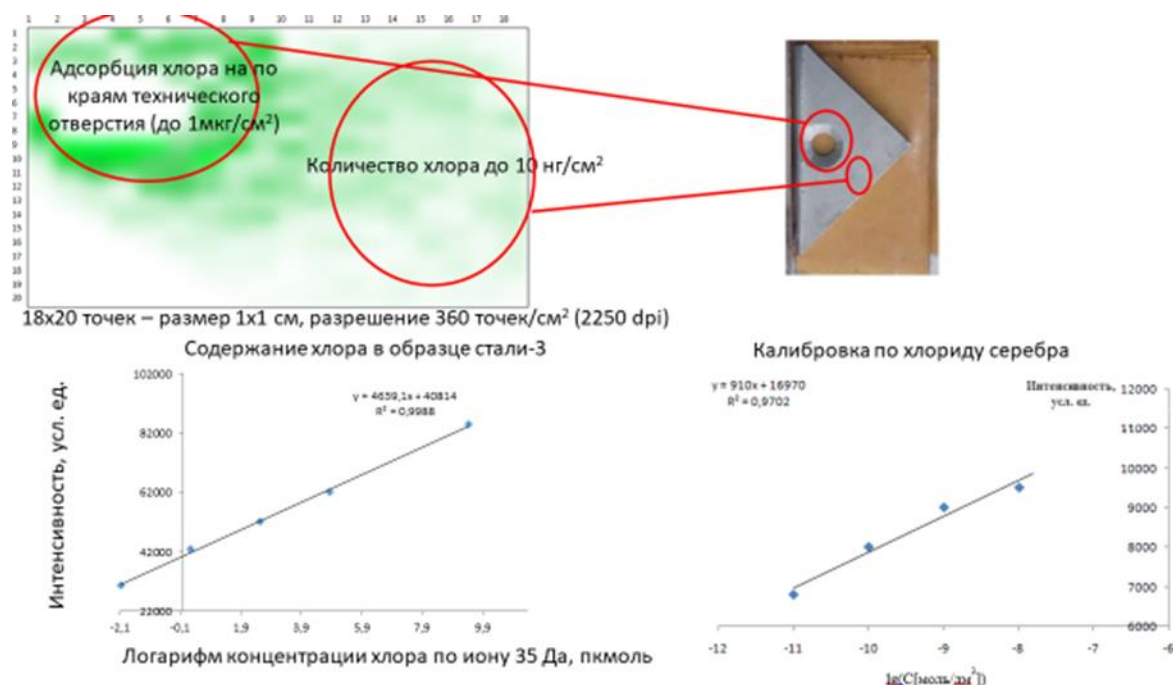


Рисунок 8. Пример двумерной диаграммы распределения хлорид-иона по поверхности образца стали Ст3, подвергавшегося атмосферной коррозии.

Редколлегия журнала надеется, что обмен опытом решения этих проблем, описание новых методов исследования коррозионных процессов и средств противокоррозионной защиты будет способствовать сокращению финансовых потерь от коррозии и предупреждению техногенных катастроф в нашей стране.

4. Список литературы

1. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani and J.H. Payer, *Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Final report*, Report Number: FHWA-RD-01-156, Contract Number: DTFH61-99-X – 00004, URL: <https://rosap.ntl.bts.gov/view/dot/40697> (Published Date: 2002-03-01).
2. Г.П. Чернова, История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН. I. Формирование структуры, *Коррозия: Материалы, защита*, 2005, **11**, 2-6.
3. *Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов*, Под ред. Джозефа Р. Дейвиса, М.: НП “Апрал”, 2016, 333 с.
4. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Под общей ред. Кузнецова Ю.И., Тамбов: Изд. Першина Р.В., 2016, 555 с.

Evolution of traditional and development of new means and methods of anti-corrosion protection of metals

A.K. Buryak, Yu.I. Kuznetsov, A.I. Marshakov and A.M. Semiletov*

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

**E-mail: semal1990@mail.ru*

Abstract

The article discusses the relevance and objectives of the journal "Corrosion: Protection of Materials and Research Methods". The history of corrosion research at the IPCE RAS is presented, along with a brief description of the studies conducted by laboratories representing the corrosion research direction of the IPCE RAS.

Keywords: *corrosion, protection of metals, research methods.*