

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2425910

### СПОСОБ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2009127475

Приоритет изобретения 16 июля 2009 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 августа 2011 г.

Срок действия патента истекает 16 июля 2029 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C23C22/00 (2006.01)

C23C22/48 (2006.01)

C23F11/00 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2009127475/02, 16.07.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента: **16.07.2009**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **16.07.2009**(43) Дата публикации заявки: **27.01.2011**(45) Опубликовано: **10.08.2011**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2182193 C1, 10.05.2002. RU 2265676 C2, 10.12.2005. RU 2283369 C1, 10.09.2006. RU 2299265 C1, 20.05.2007. DE 3942065 A1, 27.06.1991.**

Адрес для переписки:

**199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2, СПГГИ(ТУ), отдел интеллектуальной собственности и трансфера технологий (отдел ИС и ТТ)**

(72) Автор(ы):

**Сырков Андрей Гордианович (RU),  
Плескунов Игорь Владимирович (RU),  
Быстров Дмитрий Сергеевич (RU),  
Пантюшин Иван Всеволодович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)**

## (54) СПОСОБ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к защите от коррозии металлов и их порошков, функционирующих во влажной воздушной атмосфере с агрессивными примесями и в составах индустриальных смазочных материалов. Способ включает обработку поверхности металла четвертичными соединениями аммония с низкомолекулярным и высокомолекулярным углеводородными радикалами у атома азота, в качестве которых используют триамон и алкамон, при этом поверхность металла обрабатывают последовательно триамоном и алкамоном или их смесью. Также поверхность металла может быть обработана парами триамона и алкамона. Способ позволяет усилить водоотталкивающие и антифрикционные свойства поверхности металла, а также адгезию защитной нанопленки к металлу. 1 з.п. ф-лы, 12 табл.

Изобретение относится к технологиям защиты металлов от коррозии, включая пассивацию их поверхности, и создания металлических материалов, которые благодаря ценному сочетанию физико-механических и химических свойств находят широкое применение и перспективны в различных областях техники и химической технологии.

Известен метод пассивации поверхности металла, который не требует сплошности тонкой пленки наносимых веществ - пассиваторов, например аминов и четвертичных солей аммония [Мямина А.А., Белоглазов С.М. Патент РФ № 2283369 «Способ защиты от коррозии и новодораживания стали в

водно-солевых средах» (МПК C23F 11/14); Коряков В.В., Полушин А.П., Горев Ю.А. и др. Патент РФ № 2265676 «Способ защиты черных металлов от коррозии в водных солевых средах» (МПК C23F 11/08)]. Метод обычно осуществляют в жидкой фазе (растворах) [Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии. - М.: Физматлит, 2006. 376 с.]. Основной недостаток - метод практически непригоден для пассивации порошков металлов, поскольку в этом случае возникают осложнения, связанные с отделением твердой фазы от раствора.

Известен способ пассивации металлов, принимаемый в качестве прототипа [Химический энциклопедический словарь. - М.: Изд. «Советская энциклопедия», 1983. С.24], включающий обработку металла алкилтриметиламмонийхлоридом (АТМАХ)  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3]Cl^-$ , с  $n=10\div 16$ , который является ингибитором коррозии в кислых средах.

Недостаток способа-прототипа - относительно невысокая адгезия нанесенной защитной пленки, содержащей  $C_{10}\div C_{16}$ -радикалы, к металлу. Это связано с тем, что химическое взаимодействие нанесенных органических молекул с металлом характерно для молекул с меньшим размером органических радикалов ( $<C_{10}$ ). Кроме того, наносимый на поверхность металла АТМАХ содержит в своем составе достаточно реакционно-способный хлорид-ион. Во влажной среде и водных растворах АТМАХ может частично разлагаться с образованием весьма агрессивного раствора соляной кислоты, который способствует разъеданию и коррозии поверхности защищаемого металла.

Технический результат заключается в усилении водоотталкивающих, антифрикционных свойств поверхности металла и адгезии защитной нанопленки к металлу.

Технический результат достигается тем, что в способе наноструктурной пассивации поверхности благородных металлов, включающем обработку металла четвертичными соединениями аммония (ЧСА), согласно изобретению металл обрабатывают ЧСА с низкомолекулярным и высокомолекулярным углеводородными радикалами у атома азота, в качестве которых используют триамон и алкамон, при этом поверхность металла обрабатывают последовательно триамоном и алкамоном или их смесью.

Также технический результат достигается тем, что поверхность металла обрабатывают парами триамона и алкамона.

Способ осуществляется следующим образом. Увеличить водоотталкивающие свойства поверхности металла можно, нанося органические молекулы типа ЧСА с большими ( $C_{10}\div C_{18}$ ) органическими радикалами (это делается и в способе-прототипе). Чтобы усилить адгезию подобных ЧСА к поверхности металла и еще увеличить гидрофобность пленки, в данном способе предлагается подавать их к поверхности в паре с ЧСА, обладающими низкомолекулярными радикалами у атома азота (типа триамона), либо предварительно наносить на металл ЧСА с такими небольшими углеводородными радикалами перед обработкой более высокомолекулярными ЧСА. После адсорбции низкомолекулярного ЧСА на металле (М), которая из-за стерической доступности атома азота возможна

за счет смещения электронной плотности по схеме  $N^{\rightarrow}M$ , реализуется более сильное взаимодействие высокомолекулярного ЧСА с твердой поверхностью, что непосредственно подтверждается методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ-) спектроскопии в примере 1. Способность нанопленок поверхностно-активных веществ (ПАВ) выступать в качестве антистатов, защитных покрытий, смазок и гидрофобизаторов связана со способностью ПАВ «растекаться» по твердой поверхности, то есть напрямую зависит от величины адгезии (прилипания) ПАВ к твердой подложке. Поэтому, решив в предлагаемом способе проблему усиления адгезии ЧСА (катионного ПАВ) к металлу, становится возможным улучшить практически важные водоотталкивающие, защитные и антифрикционные свойства целого ряда благородных металлов (см. примеры 1-3 ниже).

Способ реализуется с использованием катионоактивных препаратов на основе ЧСА, выпускаемых отечественной промышленностью: триамона (ТУ 6-14-1059-83) и алкамона (ГОСТ 10106-75). Триамон (Т) и алкамон (А) не содержат в своем составе агрессивные примеси хлора. Препарат А обладает значительными углеводородными радикалами у атома азота ( $C_{10}\div C_{18}$ ), используется обычно как антистатик, мягчитель и смачиватель в текстильной промышленности. Препарат Т представляет собой более низкомолекулярный технический трис - ( $\beta$  - оксиэтил) метиламмонийметилсульфат, который применяют в качестве антистатика для текстиля [Химический энциклопедический словарь. М., 1983. С.23, 589].

В способе, помимо обработки поверхности ЧСА с различными радикалами (пример 1), используется также обработка металла парами ЧСА, что позволяет пассивировать и защищать от коррозии дисперсные металлические порошки (см. примеры 2, 3). Улучшение водоотталкивающих (защитных), антифрикционных свойств и усиление адгезии нанесенного двухкомпонентного Т/А-нанопокрывания к

металлу по заявленному способу связывается со стабилизацией внешнего гидрофобного слоя А (с большим органическим радикалом) за счет структурного соответствия с согласующим подслоем Т близкой физико-химической природы (ЧСА), прочно удерживаемого на металле посредством гетероатомного взаимодействия  $N \rightarrow M$ , где N - азот из структуры катиона ПАВ.

#### Пример 1

В качестве исходных стальных образцов использовали пластины из стали 3 с поверхностью, подготовленной по ГОСТу 2789-73, и величиной геометрической поверхности в диапазоне 2÷30 см<sup>2</sup>. По данным измерений на атомно-силовом микроскопе (АСМ) высота неровностей на поверхности стали, механически обработанной шкуркой, в большинстве случаев составляет не более 1 мкм. Компьютерная обработка изображения неровностей рельефа поверхности показала, что расстояние между дном самой глубокой ямы и вершиной самого высокого бугорка («peak to peak»)  $R_{max}=1485$  нм, шероховатость

поверхности  $R_{\alpha}$  - 170 нм. Катионактивные препараты наносили на сталь из водных растворов (0,01 мас.%) путем последовательной обработки вначале раствором Т-триамина (1 ч), затем, - раствором А-алкамона (1 ч) со стадиями промежуточной и заключительной сушки на воздухе (в течение суток). Анализ поверхности стали с нанесенными нанопленками Т и А (образец Ст/Т/А) на АСМ показал, что характеристические параметры рельефа поверхности  $R_{max}$  и  $R_{\alpha}$  уменьшились соответственно до 1430 нм и 100 нм. Произошедшие изменения параметров  $R_{max}$  и  $R_{\alpha}$  отражают происходящее при нанесении нанопокрyтия сглаживание рельефа поверхности, «залечивание» неровностей и заполнение веществом нанопокрyтия впадин на поверхности стали. Измерения энергии связи характеристического уровня азота N1s методом РФЭ-спектроскопии показали, что в образце Ст/Т/А происходит увеличение энергии связи N1s примерно на 2 эВ (усиление взаимодействия ЧСА с металлом) по сравнению с прототипом и образцами, содержащими на поверхности только адсорбированный алкамон (Ст/А) или только триамон (Ст/Т) - см. табл.1.

Энергия связи ( $E_{св}$ ) характеристического уровня N1s в РФЭ-спектрах стальных образцов, содержащих на поверхности различные катионактивные препараты				
Образец	По заявленному способу: Ст/Т/А	По прототипу: Ст/АТМАХ	Ст/А	Ст/Т
$E_{св}$ N1s, эВ	404,2	402,3	402,4	402,1

Из данных табл.2 следует, что образец Ст/Т/А по способу обладает самой низкой скоростью поглощения воды (лучшими водоотталкивающими свойствами).

Скорость поглощения паров воды $V_{H_2O}$ образцами на основе стали (относительная влажность 97%)	
Образец	$V_{H_2O}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)
1. Исходная сталь 3-Ст	0,0051
2. По заявленному способу Ст/Т/А	0,0010
3. По прототипу Ст/АТМАХ	0,0031
4. Ст/А	0,0026
5. Ст/Т	0,0048

Как видно из данных табл.3, самым лучшим смазывающим действием (наибольшим  $\tau$  - временем безостановочной работы конвейера) обладает водный раствор, содержащий активный компонент, адсорбирующийся на стали по способу.

Смазывающее действие ПАВ		Таблица 3
Адсорбированный препарат	Состав (формула) активного компонента	7, ч
Алкамон (А)	$[C_nH_{2n+1}OCH_2NCH_3(C_2H_5)]$ $[CH_3SO_4^-]$ $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)_2]$ $[C_6H_5SO_3^-], n=10\div 18$	2,0-2,5
Триамон (Т)	$[(HOCH_2)_3NCH_3] [CH_3SO_4^-]$	1,5-2,0
Смесь Т и А (по способу)	$T/A \approx 1$	10-15
Алкилтриметиламмонийхлорид по прототипу (АТМАХ)	$[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3]Cl^-, n=10\div 16$	1,8-2,3

Из данных табл.4 вытекает, что интенсивность коррозии металла, измеряемая гравиметрически по удельному приросту массы, в натуральных испытаниях в атмосфере соляных рудников РУП ПО «Беларуськалий» после обработке стали по способу систематически ниже, чем после обработки по способу-прототипу.

Таблица 4							
Удельный прирост массы образцов ( $\Delta m/m$ ) на основе стали в длительных натуральных испытаниях в атмосфере соляных рудников							
Образец	$\Delta m/m(\%)$ при разной длительности коррозии						
	15 дн	34 дн	49 дн	103 дн	134 дн	165 дн	196 дн
Ст	0,185	0,404	0,527	1,35	1,53	1,55	1,71
Ст/АТМАХ (прототип)	0,160	0,361	0,395	0,822	0,980	0,999	1,22
Ст/Т/А (способ)	0,127	0,318	0,348	0,794	0,939	0,939	0,876

Анализ РФЭ-спектров Fe2p-уровня на поверхности образца, полученного по способу (Ст/Т/А), показывает, что формально степень окисления железа на стали с Т/А-нанопокрытием (энергия связи 710,0 эВ) после длительного воздействия агрессивной среды практически не отличается от степени окисления железа на поверхности исходной стали (710,2 эВ в табл.5).

Максимальная энергия связи уровня железа Fe2p в образцах на основе стали						
Момент съемки РФЭ-спектра	Перед коррозией	После коррозии (196 дн) в натуральных условиях				
		Образец	Исходная сталь	Сталь	Ст/Т/А (способ)	Ст/АТМАХ (прототип)
Энергия связи Fe2p, эВ	710,2	711,2	710,0	712,0	710,7	712,3

В табл.5 образец сравнения 2Бл/Ст покрыт двумя слоями битумного лака (2 Бл); 2ОН(Н)/Ст - двумя слоями олифы натуральной, содержащей гидрофобный наноструктурированный наполнитель Н. Таким образом, при нанесении триамона и алкамона по способу за счет хемосорбции названных веществ - модификаторов происходит пассивация поверхности стали. При этом усиливается адгезия защитной нанопленки к металлу (увеличение энергии связи N1s на 2 эВ по сравнению с прототипом и образцом Ст/А по данным табл.1), происходит уменьшение в 1,7 раза адсорбции паров воды (возрастание водоотталкивающих свойств поверхности), что следует из табл.2, а также - усиление антифрикционных свойств поверхности (возрастание в 6 раз времени надежной смазки и работы конвейера из данных табл.3) по сравнению с прототипом.

#### Пример 2

Порошок меди (ПМ) фракции 0,5÷1,0 мм помещали на сетку эксикатора и выдерживали над парами триамона (Т), затем над парами алкамона (А), обрабатывая каждым из модификаторов не менее чем 12 ч. Кроме того, навески порошка меди выдерживали не менее суток над парами жидкофазной смеси А+Т

с массовым соотношением  $A/T \approx 1$ . При величине навески исходной меди 0,2±0,3 г величина адсорбции веществ - модификаторов в указанных условиях становится гравиметрически и аналитически регистрируемой и составляет 0,05±0,23 мол.%.

Прирост массы образцов в процессе адсорбции паров воды ( $p_{H_2O}/p_0 = 0,96 \div 0,98$ ) за сутки при комнатной температуре (20±2°C)				
Образец	Cu/(А+Т) по способу	Cu/АТМАХ по прототипу	Cu/Т/А	Cu <sub>(исх)</sub>
$\Delta m_{H_2O} / m, \%$	0,40	0,61	0,52	0,68

Из табл.6 видно, что образец Cu/(А+Т), полученный по способу, адсорбирует в 1,5 раза меньше влаги по сравнению с прототипом, то есть обладает более сильными водоотталкивающими свойствами. В этих же условиях опытов адсорбция паров воды для образцов, обработанных одним компонентом, - Cu/А и Cu/Т - составляет соответственно 0,58 и 0,59%.

Таблица 7			
Количественный состав поверхностного слоя образцов по способу (данные EDX)			
Образец	C, ат.%	S, ат.%	N, ат.%
Cu/(A+T)	6,01	0,23	0,20
Cu/T/A	4,62	0,05	0,04
Cu <sub>(исх)</sub>	4,02	-	-

Для оценки антифрикционных свойств поверхности порошки на основе меди вводили в качестве присадок в индустриальное масло И-20, которое широко используют в качестве смазки при работе горного оборудования. Полученные составы заливали в зону контакта сверло - стальная пластина. При включенном сверлильном станке с помощью специального стенда меняли нагрузку (давление) сверла на пластину. Интегральный показатель трения D, пропорциональный возникающей силе трения, измеряли акустическим методом с помощью датчика АРП-11 по ГОСТ 27655-88. При повышенных давлениях жидкое масло выдавливается из зоны контакта и показатель D в значительной мере определяется антифрикционными свойствами введенного твердого порошка (присадки).

Таблица 8		
Энергии связей уровней углерода C1s и азота N1s в образцах (РФЭС)		
Образец	Есв C1s, эВ	Есв N1s, эВ
Cu/(A+T) (способ)	285,0; 286,6; 288,3	403,5
Cu/A	285,0; 286,4; 287,7	401,8
Cu/T	284,9; 286,5; 288,3	401,9
Cu/АТМАХ (прототип)	284,9; 286,3	401,5
Образец	Есв C1s, эВ	Есв N1s, эВ

Из данных табл.9 вытекает, что сильнее всего показатель D (силу трения) понижает порошок на основе меди по способу.

Таблица 9			
Интегральный показатель трения D для различных присадок в масле при P=32 МПа и содержании твердой присадки 0,5 мас.%			
Образец масла И-20 с присадкой	Cu/(A+T) по способу	Cu/АТМАХ (прототип)	Без присадки
D	230	400	610

Из табл. 9 следует, что присадка Cu/(A+T) по способу снижает трение более чем в 1,7 раз по сравнению с образцом по прототипу и почти в 3 раза относительно исходного масла И-20. Таким образом, заявленный способ обеспечивает получение порошка на основе меди с лучшими антифрикционными свойствами.

### Пример 3

Порошок алюминиевой пудры ПАП-2 (ГОСТ 5494-71) в тигле с перфорированным дном помещали на керамической сетке эксикатора и выдерживали в парах веществ-модификаторов в условиях поочередного нанесения Т и А и смесового режима, аналогично примеру 2. Топографию и состав поверхности (табл.10) характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии с аналитической приставкой EDX (Electronic Dispersive X-ray spectroscopy) при двух энергиях пучка излучения: 20 кВ и 6 кВ (более поверхностно-чувствительный режим).

Таблица 10						
Содержание неметаллических включений (ат.%) в составе металлических порошков на основе ПАП-2, полученных по способу						
Режимы работы приставки EDX	Образцы					
	Al(A+T)			Al/T/A		
	O	C	N	O	C	N
6 кВ	4,98	2,72	0,32	7,06	2,07	0,55
20 кВ	7,41	10,0	0	6,21	37,8	0

Образцы, полученные по способу, обладают существенно более высокими водоотталкивающими свойствами (низкой адсорбцией паров воды) по сравнению с образцом по прототипу (табл.11).

Таблица 11				
Прирост массы образцов в процессе адсорбции паров воды ( $p_{H_2O}/p_0 = 0,96 \div 0,98$ ) за 129 ч при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ C$ )				
Образец	Al/(A+T) по способу	Al/T/A по способу	Al/ATMAX (прототип)	Исходная Al-пудра (ПАП-2)
$\Delta m_{H_2O}/m, \%$	0,13	0,16	0,28	0,39

В одинаковых условиях образцы Al/(A+T) и Al/T/A поглощают влаги почти в 2 раза меньше, чем образец по прототипу, и в 2,5-3 раза меньше, чем исходная Al-пудра, которая содержит на поверхности достаточно гидрофобную стеариновую нанопленку.

Таблица 12					
Интегральный показатель трения D для стандартной пары трения металл-металл со смазкой в виде масла И-20 с различными присадками на основе Al-пудры (P=45 МПа, содержание твердой присадки 1 мас.%)					
Образец масла с присадкой	Al/(A+T) по способу	Al/T/A по способу	Al/ATMAX (прототип)	Al <sub>(ИСК)</sub> (ПАП-2)	Без присадки
D	250	260	700	1000	1700

При давлении 45 МПа (соответствующее усилие - 900 Н) промышленное смазочное масло И-20 выводит процесс в режим «сухого трения», D резко повышается до 1700, как и трение в контактной паре металл-металл. Добавление порошка, полученного по способу, в масло снижает силу трения почти в 7 раз. Порошок по прототипу снижает трение только в 2,5 раза (табл.12). Порошок Al/(A+T) по способу, как показали опыты, кроме того, смещает начало «сухого трения» на 14 МПа вправо по оси давлений на зависимостях  $D=f(P)$ . Таким образом, в металлическом порошке, полученном по предлагаемому способу, реализуются более высокие антифрикционные свойства, чем в образцах сравнения (табл.12). Это обусловлено значительными гидрофобными свойствами поверхности (табл.11) и повышенной энергией взаимодействия защитной нанопленки с металлом, что, как и в примерах 1, 2, подтверждается РФЭ-спектроскопически.

Пассивация поверхности благородных металлов (Fe, Cu, Al) по способу, заключающаяся в хемосорбции двух специально подобранных катионных препаратов (ЧСА) с сильно отличающимися по размеру органическими радикалами у атома азота, приводит к формированию бислоевого (T/A) нанопокртия на металле с улучшением водоотталкивающих и антифрикционных свойств поверхности. Придание поверхности водоотталкивающих и органотфильных свойств дает возможность, в сочетании с происходящим усилением адгезии в системе металл-нанопленка, более эффективно использовать порошки металлов как присадки к смазкам, наполнители органических материалов, как добавки к дисперсно-упрочненным сплавам и т.д. Техничко-экономическая эффективность способа обусловлена также тем, что в нем используются относительно недорогие катионактивные препараты отечественного производства (цена в диапазоне 120-160 руб./кг). Цена одного литра 0,01% водного раствора,

использованного для обработки стали, составит в этом случае соответственно 0,012÷0,016 руб. Расход паров вещества при газофазной обработке металлов также минимален. Это связано с труднолетучестью алкамона и триамона и с тем, что для формирования нанопленок ПАВ на металле более высокая упругость паров не нужна. С этим связаны очевидные достоинства способа: его можно полностью провести при комнатной температуре, он не требует специального дорогостоящего оборудования, расхода электроэнергии, вакуума и т.д.

#### Формула изобретения

1. Способ наноструктурной пассивации поверхности неблагородных металлов, включающий обработку металла четвертичными соединениями аммония (ЧСА), отличающийся тем, что поверхность металла обрабатывают ЧСА с низкомолекулярным и высокомолекулярным углеводородными радикалами у атома азота, в качестве которых используют триамон и алкамон, при этом поверхность металла обрабатывают последовательно триамоном и алкамоном или их смесью.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что поверхность металла обрабатывают парами триамона и алкамона.