

На правах рукописи



Дубинина Оксана Валерьевна

**МЕЖФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
«ЖЕЛЕЗО (СТАЛЬ) – ПОЛИМЕРНЫЙ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТ»
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре аналитической химии; в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», на кафедре наноматериалов и нанотехнологий.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Лямина Галина Владимировна

**Официальные
оппоненты:**

Смагин Владимир Петрович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет», кафедра аналитической химии, доцент

Магаева Анна Алексеевна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Отдел структурной макрокинетики, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет»

Защита состоится 25 декабря 2014 г. в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6, ауд. 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Автореферат разослан « ____ » ноября 2014 г.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
http://www.tsu.ru/content/news/announcement_of_the_dissertation_in_the_tsu.php

Ученый секретарь
диссертационного совета



Мальков Виктор Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полимерные гели, включая полимерные гидрогели (ПГГ), нашли широкое применение во многих сферах жизнедеятельности человека. Благодаря способности этих материалов удерживать большое количество воды, их используют в качестве суперсорбентов, например, для осушки нефти, увлажнения грунтов. Способность ПГГ реагировать на изменения окружающей среды делает их перспективными материалами для использования в качестве чувствительных элементов различных датчиков, носителей медицинских препаратов и катализаторов. В свою очередь полимерные органогели широко используются в качестве твердых электролитов в элементах питания и электрохимических устройствах, что обусловлено их способностью проводить электрический (ионный) ток.

Наличие жидкой фазы в геле позволяет вводить в него различные модификаторы (соли щелочных металлов, органические кислоты, растворители, комплексообразователи и др.) и, соответственно, варьировать свойства гелей, включая химическую активность, по отношению к металлам и их окисленным формам.

В тоже время реакционная способность гелей мало исследована, в частности, по отношению к твердым телам. Изучение закономерностей превращений на границе металлсодержащие объекты – гель может способствовать созданию неординарных подходов при решении ряда практических задач – восстановление и очистка металлических объектов, имеющих историческую ценность и промышленное значение.

Цель работы: выявить физико-химические закономерности превращений, протекающих в отсутствие и при наложении электрического поля, на межфазной границе железо (сталь) – гель-электролит на основе метакриловых полимеров, наполненных полиэтиленгликолем и ионогенными компонентами и разработать методики очистки металлической поверхности от продуктов коррозии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*.

1. Выявить влияние состава и природы компонентов полимерного геля на основе полиметилметакрилата (ПММА) и полиметакриловой кислоты (ПМАК), наполненного полиэтиленгликолем (ПЭГ 200) и низкомолекулярными компонентами (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$) на его структуру и свойства: электрическую проводимость, термическую устойчивость и электрохимическую стабильность.

2. Изучить реакционную способность полимерных гелей различного состава по отношению к окисленным фазам сталей марок 65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т, оценив изменение фазового состава поверхности металлов, в отсутствие и при наложении электрического поля.

3. Выявить основные отличия между процессами, протекающими на границе раздела металла с полимерными гелями и жидкими электролитами, на основании изучения электрохимического поведения железа и сталей различных марок в режиме циклической вольтамперометрии.

4. Установить влияние наложения электрического поля на изменение структуры и термической устойчивости полимерных гелей.

5. Показать возможность использования полимерных гелей как среды для очистки железосодержащих объектов, опробованных на примере реальных объектов (штык-ножа середины 20-го века и детали циклического ускорителя электронов).

Научная новизна работы.

Впервые на примере железа (α -Fe) и сталей марок 65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т изучены процессы, протекающие в отсутствие и при наложении внешнего электрического поля на межфазной границе металл (соединение металла) – ионопроводящая твердая композиция на основе метакрилатсодержащего полимера, ионогенного компонента (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$) и растворителя.

Доказано протекание сорбции в объеме полимерного геля соединений металлов с поверхности железа и сталей при непосредственном контакте. Показано, что существенную роль при процессе сорбции играет конформация полимерных цепей в геле.

Установлены отличия, протекающие в среде полимерного геля и жидких электролитов: с увеличением содержания легирующего элемента в стали скорость коррозии уменьшается в водном электролите и возрастает в среде полимерного геля. На этой основе предложен новый вариант методики очистки и восстановления поверхности металлических объектов от продуктов коррозии.

Практическая значимость работы. Результаты работы могут быть использованы при разработке новых методов очистки и целенаправленного формирования фазового состава поверхности железа и сталей. Возможность применения методик с полимерным гелем показана на примере реставрации поверхности штык-ножа середины 20-го века. Апробация методики проведена также в лаборатории № 41 Томского политехнического университета для очистки детали циклического ускорителя электронов в системе инспекционно-досмотрового комплекса, что подтверждено соответствующим актом.

Методология исследования. При изучении межфазной границы раздела металл (сплав) – полимерный гель-электролит необходимо исследование изменений, происходящих как с полимерным гелем, так и с металлом, с которым контактирует полимерная система. Соответственно, были проконтролированы изменения структуры и свойств геля до и после контакта с металлом. Для этого были использованы методы ИК-спектроскопии, изучено поведение полимерных систем в растворителях различной природы, оценена их электрическая проводимость. Для оценки изменений, происходящих с металлом, применяли методы оптической и растровой электронной микроскопии, рентгенофазовый анализ. Помимо природы металла на процессы, протекающие на вышеуказанной границе, оказывает существенное влияние фазовый состав поверхности металла и сила сцепления окисленных форм металла с поверхностью. Этот фактор был учтен при подборе модельных систем. В работе использованы железо (α -Fe), стали марок 65Г и 0.8 КП, для которых характерно слабое сцепление продуктов окисления с подложкой; сталь марки 12Х18Н10Т, продукты окисления которой, напротив, прочно сцеплены с основным металлом.

Методы исследования и используемые материалы

Исследуемые металлы – железная пластина (α -Fe), низколегированные стали 65 Г и 0.8 КП и высоколегированная сталь 12Х18Н10Т.

Измерение сопротивления полимерных гелей проводили на приборе «Измеритель L, C, R универсальный Е7-11». Для этого гель помещали между платиновыми электродами площадью 1 см² и зажимали в ячейке с постоянной силой прижима.

Изучение термической стабильности систем проводили с помощью метода термического анализа, включающего термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию. Анализ проводили на термоанализаторе NETZSH STA 409 PC .

Исследование фазового состава металлической поверхности выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000: излучатель – медь.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) использовали для наблюдения за изменением поверхности металла и геля с помощью микроскопов Philips SEM 515 и Raith 150TWO при мощности пушек 15,2 и 20 kV.

ИК-спектры гелей регистрировали на спектрофотометре “Tensor 27”. Применяли приставку нарушенного полного внутреннего отражения с призмой из GaSe.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) поверхности сталей регистрировали в интегральном режиме изменения потенциала в трехэлектродной ячейке на полярографе ПУ-1, оснащенным интерфейсным блоком «Графит-2». Здесь полимерный гель использован как фоновый электролит, а исследуемый металл как индикаторный электрод.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Низкомолекулярные ионогенные компоненты (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$) в составе полимерного геля меняют его структуру. В ряду ПММА-ПМАК-ПЭГ, ПММА-ПМАК-ПЭГ-R ($R = \text{CF}_3\text{COONH}_4 > \text{CF}_3\text{COONH}_4 + \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COOH}$) происходит уменьшение количества теплоты, необходимой для разрыва внутримолекулярных связей в полимерном геле.

2. При взаимодействии гель-электролита с окисленной поверхностью железа (α -Fe) и сталей (65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т) фазы Fe_2O_3 и FeOОН сорбируются полимерной матрицей и распределяются в геле в виде комплексных соединений и коллоидных частиц, при этом скорость сорбции уменьшается в ряду 65Г > 0.8КП > 12Х18Н10Т, что связано с увеличением содержания легирующих компонентов в сталях.

3. Наложение электрического поля в области активного растворения металла ($E_3 = -0,4\text{В}$) на систему полимерный гель – металл (сталь) приводит к увеличению скорости сорбции окисленных фаз (Fe_2O_3 и FeOОН) с поверхности железа и сталей (65Г и 0.8КП) и удалению фазы FeNi с поверхности стали 12Х18Н10Т.

4. В среде полимерного геля скорость коррозии увеличивается в ряду $\alpha\text{-Fe} < 65\text{Г} < 0.8\text{КП} < 12\text{Х18Н10Т}$ (в отличие от ПЭГ и воды, где наблюдается обратная зависимость), что связано с образованием комплексов ионов легирующих элементов стали с функциональными группами полимера, и, как

следствие, предотвращением образования защитной пассивирующей пленки.

5. Полимерный гель обеспечивает большую скорость электрохимического восстановления оксида железа в сравнении с жидкими средами (растворы трифторуксусной кислоты в ПЭГ и воде) за счет отсутствия параллельных реакций восстановления компонентов фонового электролита.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, представленных в работе, подтверждается наборами методов исследования и современного оборудования, использованного для их реализации: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, термический анализ. Также привлечены методы математической статистики для оценки результатов измерений.

Апробация результатов диссертации. По материалам работы опубликовано 10 работ, из них 4 статьи в источниках согласно списку ВАК. Результаты работы представлены на Международных конференциях: Conducting Polymers. Formation, structure, properties and application (75th PMM) (Прага, 2011), Бутлеровское наследие – 2011 (Казань, 2011), Перспективы развития фундаментальных наук (Томск, 2006, 2011 – 2012) и Высокие технологии в современной науке и технике (Томск, 2014).

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 161 наименование. Работа изложена на 176 страницах, содержит 78 рисунков, 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, приводится поставленная цель, задачи и научная новизна. *В первой главе* (литературный обзор) описаны полимерные ионопроводящие гели, их состав, структура, электрические и механические свойства, а также механизмы взаимодействия функциональных групп полимера с металлами. Рассматриваются основные известные методы и способы формирования фазового состава поверхности металлов. Применение полимерных материалов для решения задач очистки и восстановления металлической поверхности. *Во второй главе* описаны экспериментальные методики. *В третьей главе* рассматривается влияние низкомолекулярных компонентов CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, на структурные изменения внутри полимерного геля, его электропроводность и термическую стабильность. *В четвертой главе* описано влияние природы металла на процессы, протекающие на границе раздела железо (сталь) – полимерный гель-электролит. Представлены результаты расчетов электрохимических характеристик (потенциалы и токи коррозии) для процессов, протекающих на границе раздела железо (сталь) – жидкий и гель-электролит. *Пятая глава* посвящена рассмотрению изменений, происходящих с полимерным гелем, после контакта со сталями марок 65Г, 0.8КП и 12Х18Н10Т. *Шестая глава* описывает методики очистки железосодержащих объектов с применением полимерных гелей.

1. Влияние состава и природы полимерного геля на его свойства: электропроводность, структуру и термическую стабильность

Для получения полимерных гелей использованы следующие материалы: метилметакрилат (ММА), метакриловая кислота (МАК), полиэтиленгликоль – 200 (ПЭГ), трифторацетат аммония ($\text{CF}_3\text{COONH}_4$) и трифторуксусная кислота (CF_3COOH) (табл. 1). Все реагенты одновременно помещали в полиэтиленовую форму и отверждали при температуре 60°C методом радикальной полимеризации. Экспериментально исследовали пленки толщиной 0,5 мм, которые получали двумя способами: термопрессованием и из раствора.

Полимерный гель представляет собой физическую сетку, образованную преимущественно смесью гомополимеров полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты, наполненную полиэтиленгликолем.

Таблица 1 – Составы полимерных гелей (масс. %)

№	ММА	МАК	ПЭГ	$\text{CF}_3\text{COONH}_4$	CF_3COOH
1	28,5–39,5	14,35–25	57,14–68	–	–
2	23,5	11,4	46,5	–	0–35,9
3	23,5	11,4	46,5	0–12,5	–
6	23,5	11,4	46,5	9,3	9,3

В полимерном геле без модификатора полярные неионизированные макромолекулы ПМАК и ПММА свернуты в статистические клубки, стабилизированные внутри- и межмолекулярными водородными связями. В геле координация концевых ОН-групп полиэтиленгликоля осуществляется с кислородом COO^- группы метакриловой кислоты. Часть ПЭГ несвязанная с функциональными группами полимера локализована в свободном пространстве полимерной сетки, и играет роль растворителя и пластификатора, обеспечивая электропроводность геля. Увеличение количества ПЭГ в матрице повышает проводимость системы (рис. 1, кривая 1).

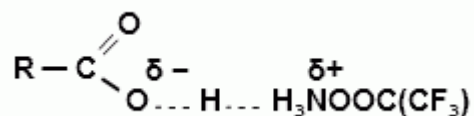
Введение низкомолекулярных компонентов в состав полимерного геля обуславливает увеличение его электрической проводимости (рис. 1, кривые 2–3). Электрическая проводимость полимерной системы с низкомолекулярными компонентами уменьшается в ряду $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COONH}_4 + \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COONH}_4$. Увеличение проводимости геля с ионизированными добавками может быть вызвано как различной степенью диссоциации низкомолекулярных компонентов в матрице, так и изменением структуры геля.

Подтверждением того, что низкомолекулярные компоненты в геле изменяют его структуру, является различие в скоростях изменения массы полимера в толуоле (рис. 2, кривые 1–3). При этом в системе протекают два параллельных процесса: выход ПЭГ из геля и проникновение молекул толуола в гель. Для геля без низкомолекулярных компонентов изменение массы полимера при его выдержке в толуоле проходит через стадию набухания (рис. 2, кривая 1). При введении $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ в гель наблюдается небольшое уменьшение массы полимера без появления экстремума на кривой (рис. 2, кривая 2). В свою очередь для геля с CF_3COOH сначала наблюдается

небольшое, а затем резкое уменьшение массы полимера. Большая скорость потери массы полимера с низкомолекулярными компонентами связана увеличением диэлектрической проницаемости системы. Скачкообразное изменение массы полимера, вероятно, вызвано коллапсом геля, который обусловлен тем, что смесь CF_3COOH и ПЭГ, являясь более сильной электролитической средой, обеспечивают большую скорость диффузии толуола вглубь матрицы.

Изменения в структуре можно оценить, изучая гели методом дифференциально-сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии. На ДСК-кривых полимерных гелей (рис. 3, кривые 2–3) наблюдаются эндо-эффекты, связанные с деструкцией полимера ($311,5^\circ\text{C}$ и 418°C). Величина эндо-эффектов для гелей с низкомолекулярными компонентами меньше, по сравнению с полимером без них (рис. 3, кривые 1–3), что может быть связано с изменением структуры полимера.

На ИК-спектрах гелей всех составов (рис. 4) наблюдается совмещенная полоса колебаний карбонильной группы ПММА и ПМАК (1734 см^{-1}) и полосы колебаний OH - и CH_2 - групп ПЭГ (3437 и 2997 см^{-1}). Присутствие CF_3COOH в геле вызывает появление характерической полосы поглощения 1780 см^{-1} в спектре, которая соответствует колебаниям карбонильной группы молекул CF_3COOH . При этом происходит уменьшение интенсивности полос поглощения функциональных групп (1734 , 3437 и 2997 см^{-1}) полимера (рис. 4., кривая 2). В случае геля с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ помимо уменьшения интенсивности полос поглощения функциональных групп (1734 , 3437 и 2997 см^{-1}) полимера происходит появление дополнительной полосы с максимумом при 1668 см^{-1} . Можно предположить, что присутствие интенсивной полосы в области 1668 см^{-1} характеризует образование ионной пары между карбоксилат-ионом ПМАК и водородом иона аммония трифторуксусной кислоты:



Помимо этого в геле с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ происходит появление полосы при 3250 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям NH -групп трифторацетата аммония.

На основании полученных результатов можно предложить модели структуры гелей. Полимерный гель представляет собой каркас из макромолекул ПММА и частично ионизированной ПМАК, заполненный молекулами ПЭГ. При этом макромолекулы могут находиться в виде рыхлых клубков и линейных фрагментов, стабилизированных в матрице водородными связями. рН геля, не содержащего ионогенные низкомолекулярные компоненты, равен 6. Введение CF_3COOH в гель может подавлять диссоциацию ПМАК и приводить к увеличению доли рыхлых клубков по сравнению с линейными фрагментами. В то же время введение электролита в системе вызывает дополнительное электростатическое отталкивание макромолекул (рН=3). В присутствии $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (рН=5) наоборот будет больше доля линейных фрагментов по

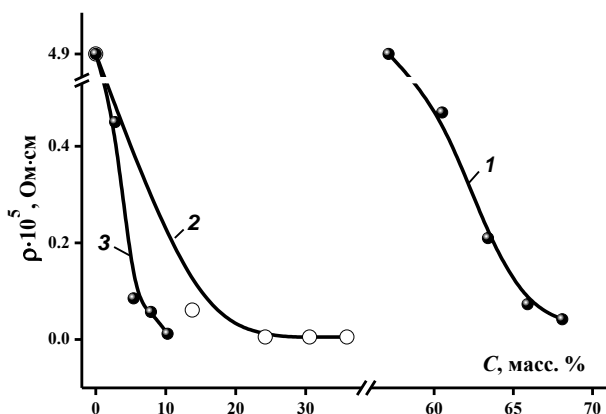


Рисунок 1 – Влияние содержания ПЭГ (1), $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (2) и CF_3COOH (3) на удельное сопротивление полимерного геля

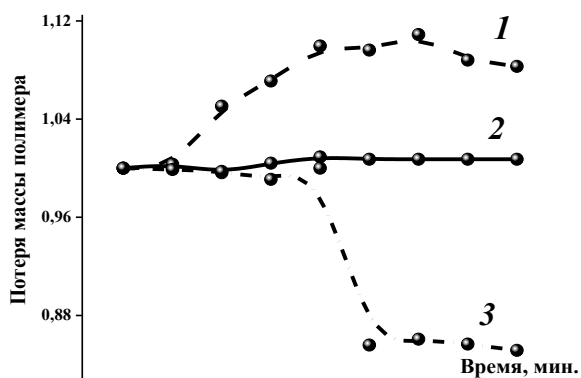


Рисунок 2 – Изменение массы полимерного геля ПММА-ПМАК-ПЭГ (1), с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (2) и CF_3COOH (3) от времени выдержки в толуоле

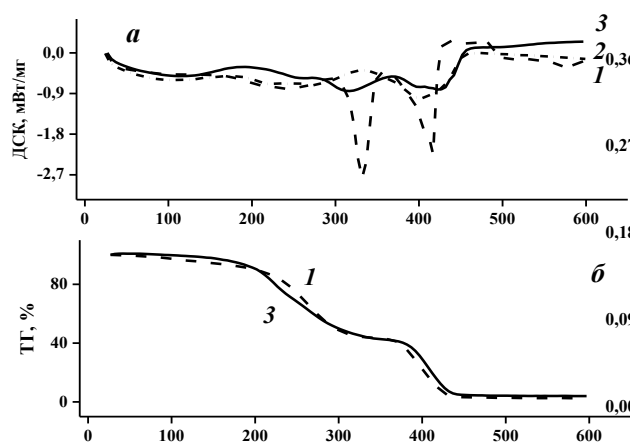


Рисунок 3 – ДСК (а) и ТГ (б) кривые полимерных гелей ПММА-ПМАК-ПЭГ (1), с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (2) и CF_3COOH (3) в атмосфере Ar

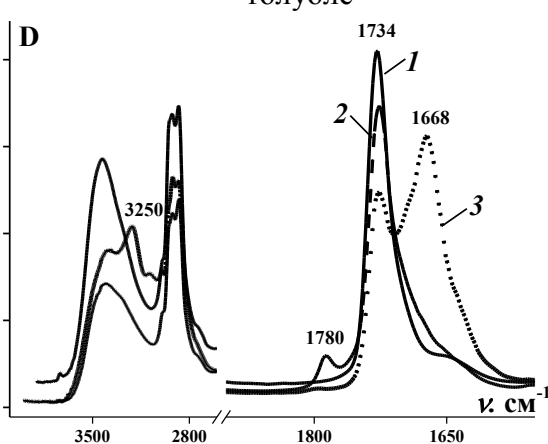


Рисунок 4 – ИК-спектры полимерных гелей ПММА-ПМАК-ПЭГ (1), с CF_3COOH (2) и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (3)

сравнению с клубками. Таким образом, при контакте с поверхностью металла от геля, содержащего $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, можно ожидать большей сорбционной способности по сравнению с матрицей без низкомолекулярных компонентов, а при использовании трифторуксусной кислоты меньшей. В то же время, в последнем случае следует учитывать, что CF_3COOH , относящаяся к сильным кислотам, может значительно увеличить скорость процесса растворения металла в геле, в том числе за счет окислительно-восстановительных процессов.

2. Влияние природы металла и фазового состава поверхности на процессы, протекающие на границе раздела “металл – полимерный гель”

На границе раздела “железо (сталь) – полимерный гель” могут проходить следующие процессы: окислительно-восстановительные или ионообменные реакции, растворение металлов в геле в виде ионов или коллоидных соединений. Помимо природы металла на данные процессы будет оказываться

существенное влияние фазовый состав поверхности металла и сила сцепления окисленных форм металла с поверхностью.

Окисленный слой на поверхности сталей 65Г и 0.8КП формировали в 0,1 М КСl в течении суток; на поверхности стали 12Х18Н10Т при температуре 500°С в течении часа (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав сталей

Химический элемент	65 Г	0.8 КП	12Х18Н10Т
	% соотношение		
Железо (Fe)	96.5–97.3	98.0–98.3	66.7
Кремний (Si)	0.17–0.37	0.03	0.8
Медь (Cu)	0.2	0.25	0.3
Марганец (Mn)	0.90–1.2	0.25–0.5	2
Никель (Ni)	0.25	0.25	11
Фосфор (P)	0.035	0.035	0.035
Хром (Cr)	0.25	0.1	19
Сера (S)	0.035	0.04	0.02
Мышьяк (As)	–	0.08	–
Углерод (C)	0.7	0.65	0.12

Поверхность стали, в зависимости от степени легирования, покрыта гидратированными оксидами и/или соединениями железа и легирующих компонентов. Окисленные формы железа, которые слабо связаны с поверхностью будут растворяться в матрице геля при обычном адгезионном контакте полимерной пленки с металлом. В частности, удаление окисленного слоя с поверхности стали 65 Г можно провести с использованием раствора геля (рис. 5, а–в).

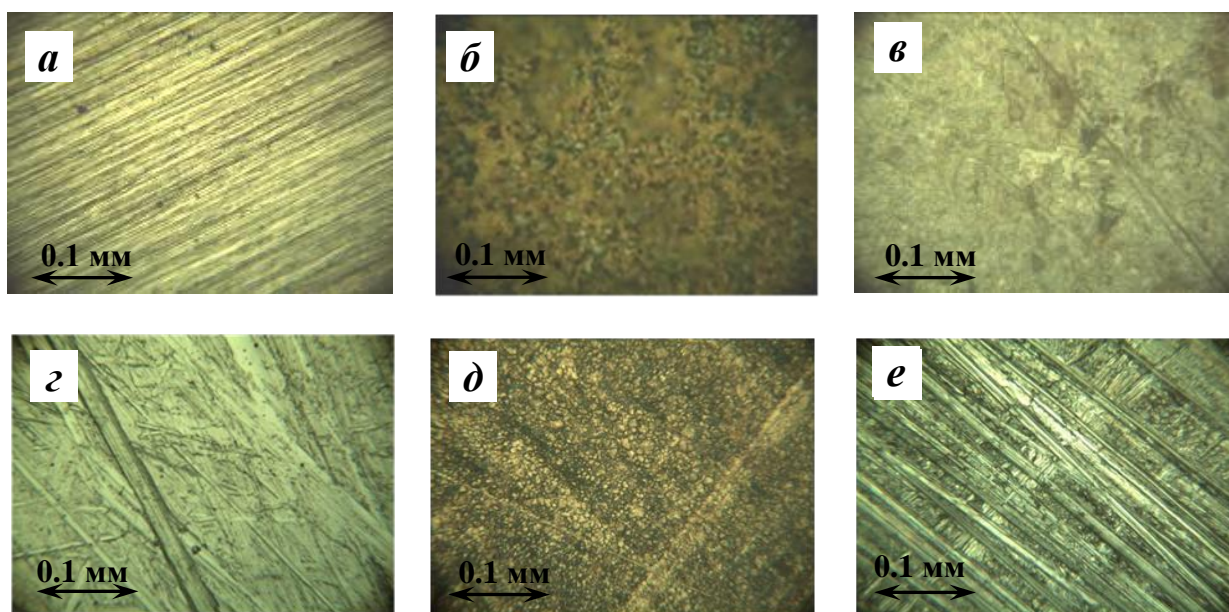


Рисунок 5 – Оптические изображения поверхности сталей 65Г и 12Х18Н10Т после шлифовки (а, з), коррозии (б, д), контакта с гелем ПММА-ПМАК-ПЭГ с CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (в), после электролиза в течение 6 минут (е).

При контакте гелей с поверхностью возможны не только процессы растворения продуктов окисления металлов в объеме матрицы, но и химическое взаимодействие компонентов полимера с элементарным металлом.

При контакте геля с поверхностью сталей удаление окисленных форм с поверхности металла без изменения его фазового состава происходит для марок 65 Г и 0.8 КП после коррозии в растворе электролита (рис. 6, кривые *а-в*). При этом происходит незначительное стравливание основного металла, менее чем на 1 мкм (рис. 7).

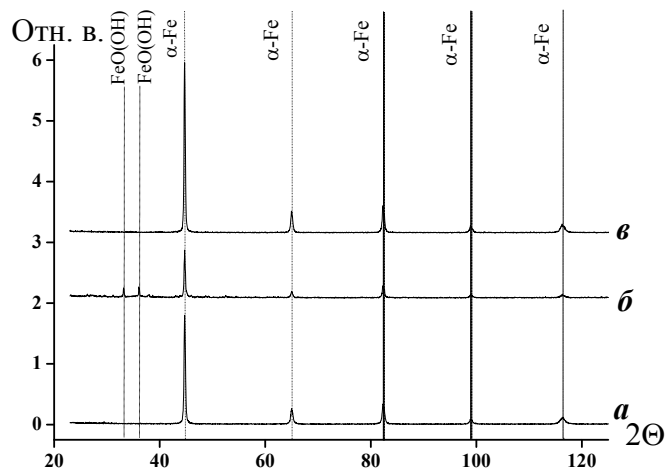


Рисунок 6 – Дифрактограммы стали 65 Г до (*а*), после коррозии (*б*) и контакта с полимерной пленкой, полученной из раствора (*в*)

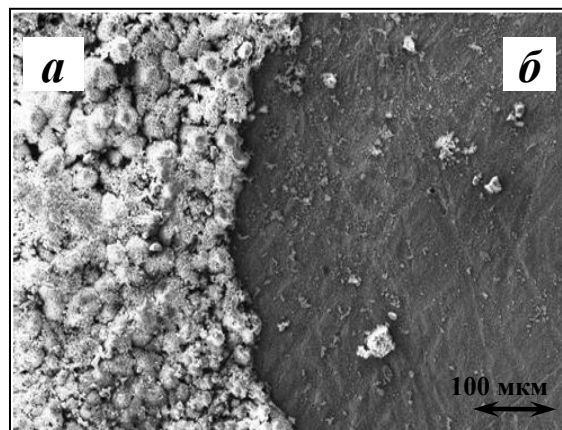


Рисунок 7 – РЭМ изображение окисленной поверхности стали 65 Г (*а*) и после контакта с полимером (*б*)

В результате высокотемпературного воздействия на высоколегированную сталь 12Х18Н10Т атомы железа выходят из узлов кристаллической решетки стали, образуя на поверхности фазу Fe_3O_4 . Освободившиеся вакансии заполняются атомами никеля, чем объясняется образование новой фазы – FeNi (рис. 8, *б*). При контакте раствора полимера с окисленной поверхностью стали оксидная фаза железа удаляется (рис. 8, *в*), так как прочность связи этой фазы с основным металлом невелика, а FeNi не удаляется.

Удаление фазы FeNi с поверхности стали 12Х18Н10Т возможно только при использовании электролиза. Значения потенциалов для проведения электролиза выбраны на основе данных ЦВА стали 12Х18Н10Т из зоны активного растворения и пассивации: $-0,4$ и $-0,1$ В, соответственно.

Проведение электролиза в течение 3-х минут при потенциале $-0,4$ В приводит к снижению интенсивности дифракционных рефлексов α -Fe и FeNi на окисленной поверхности высоколегированной стали (рис. 8, *г*). При этом происходит уширение сигналов соответствующих фаз, что указывает на фрагментацию кристаллитов, т.е. образованные фазы перестраиваются при воздействии электролиза. Вероятно, дальнейшее увеличение времени электролиза способствует перераспределению атомов компонентов стали, приводящее к обеднению ближайшего окружения атомов железа атомами никеля, вышедшими из объемной фазы стали в результате высокотемпературной коррозии. Проведение электролитической очистки высоколегированной стали при потенциале $-0,4$ В

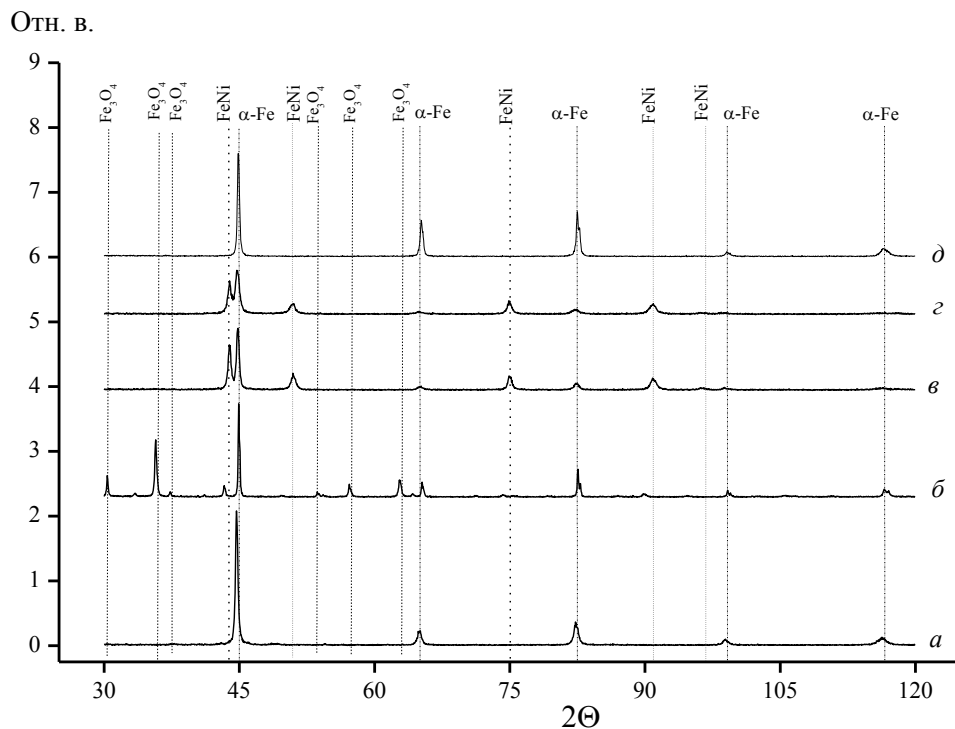


Рисунок 8 – Дифрактограммы стали 12X18H10T до (а), после коррозии (б), контакта с гелем в течении суток (в), электролиза с гелем в течении 3-х (г) и 6-ти мин (д), $E = -0.4$ В

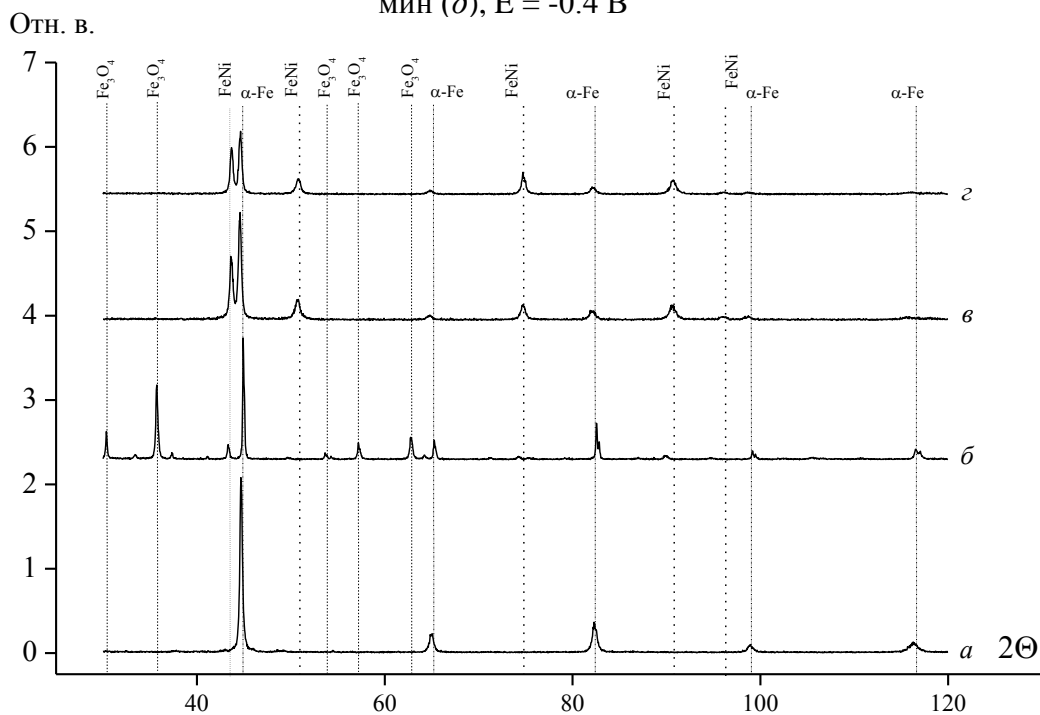


Рисунок 9 – Дифрактограммы стали 12X18H10T до (а), после коррозии (б), электролиза с гелем в течении 3-х (в) и 6-ти мин (г), $E = -0.1$ В.

способствует удалению фаз Fe_3O_4 и FeNi (рис. 8, д, рис. 5, г–е).

В свою очередь использование потенциала $-0,1$ В для стали 12X18H10T не вызывает удаление фазы FeNi. При этом фазовый состав поверхности стали идентичен ее фазовому составу после адгезионного контакта с раствором полимера (рис. 8 – 9, в, г). Присутствие примесных атомов никеля

на границах зерен железа в результате высокотемпературной коррозии может быть причиной хрупкого межкристаллитного разрушения высоколегированной стали.

При взаимодействии гель-электролита с окисленной поверхностью железа (α -Fe) и сталей (65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т) фазы Fe_2O_3 и FeOOH сорбируются полимерной матрицей и распределяются в геле в виде комплексных соединений и коллоидных частиц, при этом скорость сорбции снижается в ряду Fe>65Г>0.8КП>12Х18Н10Т, что связано с увеличением содержания легирующих элементов в сталях.

Наложение электрического поля в области активного растворения металла ($E_3=-0,4В$) на систему полимерный гель – металл (сталь) приводит к увеличению скорости сорбции окисленных фаз (Fe_2O_3 и FeOOH) с поверхности железа и сталей (65Г и 0.8КП) и удалению фазы FeNi с поверхности стали 12Х18Н10Т.

3. Электрохимические превращения металлов на границе раздела с жидким и гель-электролитом

Отличие процессов, происходящих на границе раздела металлов с жидким и гель-электролитом можно оценить, изучая их электрохимическое поведение. В работе для этого использованы, рассчитанные из кривых $I = f(E)$, потенциалы и токи коррозии железа и сталей.

В таблице 3 представлены токи коррозии ($I_{кор}$), рассчитанные из циклических вольтамперных кривых для α -Fe и сталей 65Г, 12Х18Н10Т в средах полимерного геля, воды и ПЭГ с CF_3COOH .

Таблица 3 – Токи коррозии железа и сталей в различных средах

Составы электролитов	Fe	65 Г	12Х18Н10Т
	$I_{кор}, mA/cm^2$	$I_{кор}, mA/cm^2$	$I_{кор}, mA/cm^2$
$H_2O + 0.05 M CF_3COOH$	$5,1 \pm 1,7$	$2,1 \pm 0,5$	$1,25 \pm 0,02$
ПЭГ + 0.05 М CF_3COOH	$0,25 \pm 0,05$	$0,002 \pm 0,001$	$0,015 \pm 0,005$
ММА–МАК–ПЭГ– CF_3COOH	$0,105 \pm 0,011$	$2,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,1$

В водной среде для железа наблюдается максимальное значение тока коррозии. Значения тока коррозии в среде ПЭГ значительно ниже, чем в водной среде. Это связано с тем, что диэлектрическая проницаемость воды в четыре раза больше, чем ПЭГ. В среде полимерного геля значения тока коррозии для железа самое низкое, что связано с диффузионными затруднениями, возникающими на границе раздела α -Fe – гель.

Наличие легирующих компонентов в стали приводит к снижению тока коррозии: для стали 65Г, содержащей 2 % и 12Х18Н10Т, содержащей 33 % легирующих компонентов, ток коррозии в два и четыре раза ниже по сравнению с железом, соответственно.

Однако эта зависимость не сохраняется при проведении измерений в среде полимерного геля. В этом случае ток коррозии для стали 65 Г сравним со значениями токов в водном электролите, а для 12Х18Н10Т больше в два раза. Вероятно, это связано с природой и концентрацией легирующих компонентов: Ni,

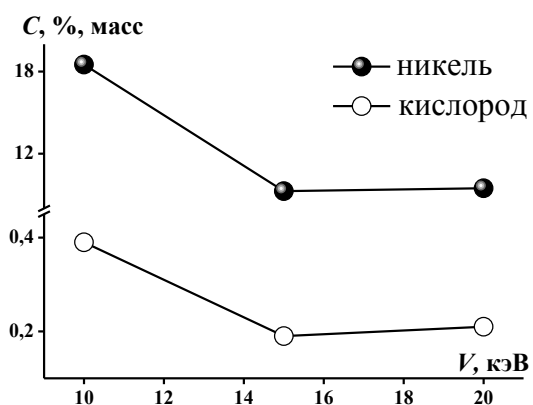


Рисунок 10 – Изменение содержания атомов никеля и кислорода по глубине образца по результатам EDS – анализа.

Cr, Mn и т.д. При попытке объяснить результаты, полученные в среде гелевого электролита, надо также учитывать, что содержание таких легирующих компонентов как, например, никель больше на поверхности, чем в объеме (рис. 10).

Защитные коррозионные свойства сталей связаны с образованием устойчивой пленки оксидов легирующих компонентов, поэтому в водной среде прослеживается четкая зависимость: чем больше концентрация легирующих элементов, тем металл устойчивее к коррозии. Однако именно эти химические

элементы склонны к образованию комплексных соединений с функциональными группами полимера. При взаимодействии геля с поверхностью пассивирующая пленка не образуется, в отличие от процесса, проходящего в воде, а уже имеющийся оксидный слой удаляется. Более того в результате образуется дефектный поверхностный слой обедненный атомами никеля, который быстрее подвергается коррозии.

4. Исследование катодного восстановления оксида железа (III) на железном электроде в среде жидкого и полимерного электролитов

Отличия между процессами на границе раздела с жидким и гелевым электролитом были изучены на примере восстановления оксида железа (III) на железном электроде. Формирование окисленной фазы железа (Fe_2O_3) проводили в ацетатном растворе (1н CH_3COOH и 1н $NaOH$, $pH=5.0$) с учетом данных диаграммы Пурбе. Электрохимическое восстановление оксида железа (III) проводили в трех средах: вода, ПЭГ и

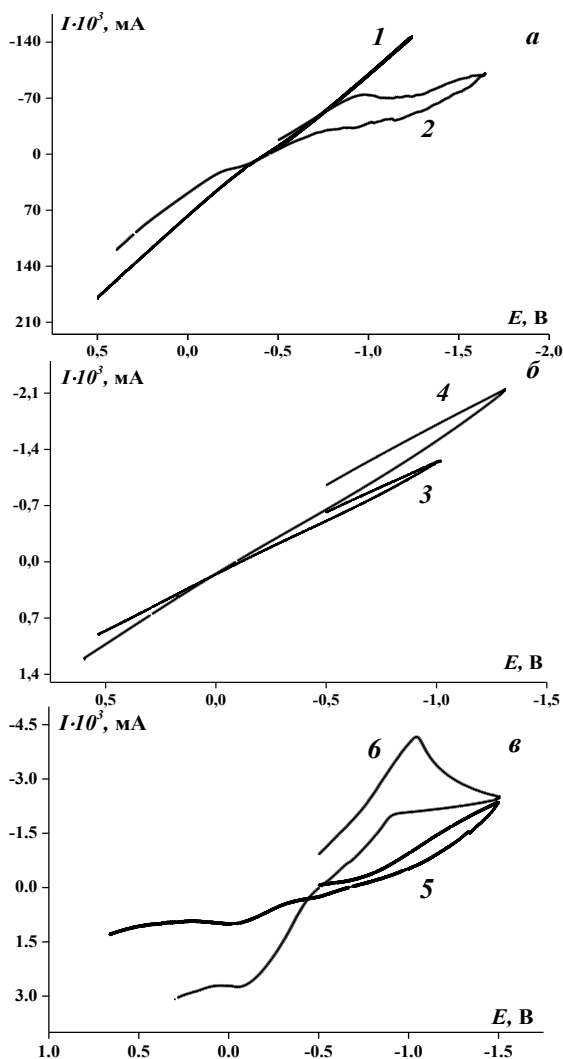


Рисунок 11 – ЦВА-зависимости Fe (1,3,5) и Fe_2O_3 (2,4,6) поверхности. Фоновый электролит вода (а), ПЭГ (б) и ПММА-ПМАК-ПЭГ (в) с CF_3COOH

полимерный гель, электролит – CF_3COOH .

Потенциал восстановления подбирали на основе изучения электрохимического поведения железа со сформированным на его поверхности оксидом в режиме циклической вольтамперометрии (рис. 11)

При восстановлении железа (III) до металла возможна конкурирующая реакция восстановления молекул электролита и среды. В частности процесс восстановления катионов водорода трифторуксусной кислоты.

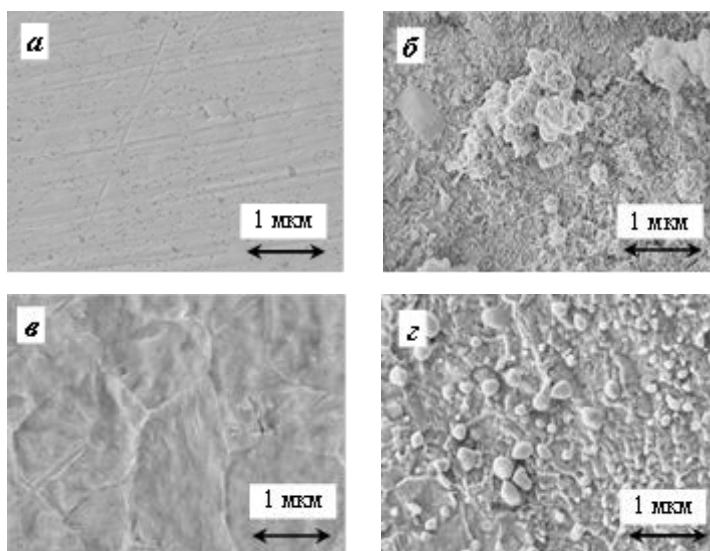


Рисунок 12 – РЭМ – изображения поверхности $\alpha\text{-Fe}$ после шлифовки (а), коррозии в буферном растворе (б), восстановления в среде геля (в) и в водной среде (г).

В водной среде на катодной кривой наблюдается аналитический сигнал, соответствующий реакции восстановления Fe_2O_3 . Более пологий ход катодной кривой для системы $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с чистым железом связан со смещением потенциала разрядки электролита в более электроотрицательную область. Однако следует учитывать, что в процессе электролиза при контролируемом потенциале, могут образовываться участки элементного железа, и тогда восстановление компонентов электролита будет конкурировать с основной реакцией (рис. 11, а, кривые 1,2):

В среде ПЭГ на катодной кривой и для Fe , и для $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ аналитические сигналы отсутствуют (рис. 11 б, кривые 4, 3). Это может быть связано с пассивацией поверхности электрода молекулами ПЭГ.

В отличие от процессов, протекающих в жидких электролитах, в среде геля наблюдается четкий аналитический сигнал, соответствующий восстановлению оксида железа (рис. 11 в, кривые 5, 6). При этом значения величины тока восстановления значительно больше, чем для воды. Очевидно, что в данном случае следует ожидать большей скорости и селективности реакции восстановления поверхности железа.

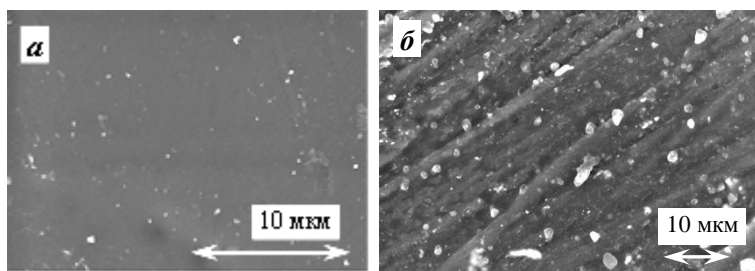


Рисунок 13 – РЭМ изображения поверхности полимерного геля ПММА – ПМАК – ПЭГ до (а) и после контакта с окисленной поверхностью железа (б).

Описанные выше предположения подтверждаются данными РЭМ. Полного восстановления окисленной поверхности железа не происходит ни в среде ПЭГ, ни в водной среде (рис. 12, г). После восстановления в среде

полимерного геля поверхность железа не содержит продуктов окисления (рис. 12, в). Однако, вероятнее всего оксид железа не может быть восстановлен на поверхности металла полностью: часть окисленного слоя, который слабо связан с поверхностью, адсорбируется на поверхности геля (рис. 13).

5. Изменение структуры полимерного геля после контакта с окисленной поверхностью металла

Преобразования, протекающие с полимерным гелем при контакте с металлами, зависят от природы металла и фазового состава поверхности. Процесс взаимодействия геля с поверхностью включает в себя адсорбцию вещества на поверхности геля, затем диффузию в объем геля, где вещество может существовать в виде комплексных соединений, образованных функциональными группами полимеров и ионами металла, коллоидных и грубодисперсных частиц, распределенных в объеме матрицы.

При этом часть ионов металла сначала связывается за счет более доступных групп полиэтиленгликоля, а другая часть образует комплексы с COO^- функциональными группами полимера акрилового ряда. Контакт с поверхностью железа, полимерная матрица окрашивается в цвет окисленных фаз, сформированных на поверхности, например, если это фазы оксидов трехвалентного железа, то полимерная пленка приобретает красно-коричневый цвет.

Преобразования, которые происходят с гелем при контакте с металлами можно оценить, изучая их ИК-спектры. Видно, что после контакта с металлами интенсивность характеристических полос функциональных групп полимера (1734 и 1780 см^{-1}) уменьшается, и появляются сигналы в более коротковолновой области. Это связано с тем, что часть групп расходуется на сольватацию соединений железа или образованию с ионами железа химических соединений. Смещение совмещенной полосы поглощения карбонильной группы полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты практически на

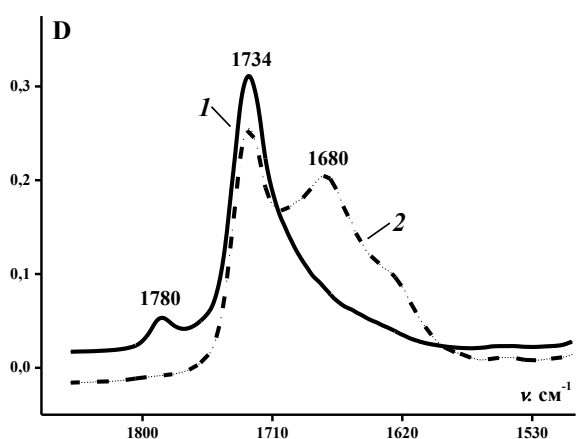


Рисунок 14 – ИК-спектры полимерных гелей ПММА-ПМАК-ПЭГ с CF_3COOH , полученные из раствора (1), после контакта с окисленной поверхностью 0.8КП (2).

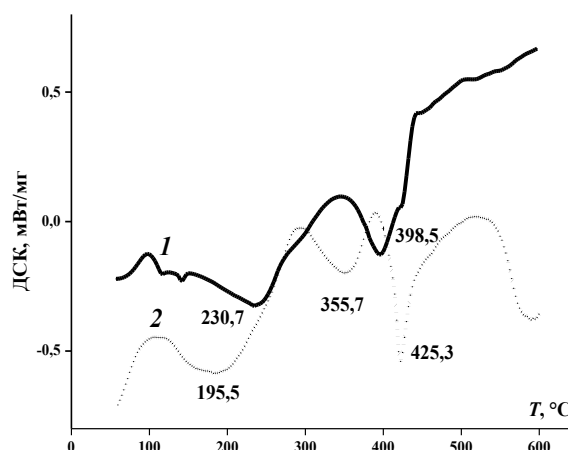


Рисунок 15 – ДСК-кривые полимерных гелей ПММА-ПМАК-ПЭГ с CF_3COOH (1), после контакта с окисленной поверхностью стали 0.8 КП (2)

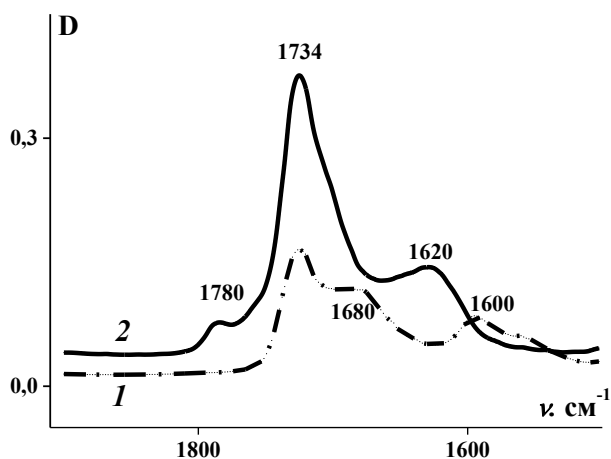


Рисунок 16 – ИК-спектры полимерного геля ПММА–ПМАК–ПЭГ–CF₃COOH после контакта с окисленной поверхностью стали 0.8 КП (1), электролиза при E= –0,4 В (2), 5 мин

контакте с окисленной поверхностью металла, подтверждаются данными термического анализа. Для полимерного геля ПММА-ПМАК-ПЭГ с добавлением CF₃COOH наблюдаются два эндо-эффекта (230,7 и 398,5 °С), соответствующих разрушению внутримолекулярных связей ПММА и ПМАК. Присутствие соединений железа внутри геля способствует образованию прочных связей между ионами железа и функциональными группами полимера (рис. 15, кривая 2). Это подтверждается возрастанием величины эндо-эффектов и их смещением в более высокотемпературную область (355, 7 и 425,3 °С).

Изменения, происходящие с гелем при наложении потенциала на систему металл/гель/электрод, изучены так же в ИК-спектрах. В спектрах полимерного геля с CF₃COOH после контакта с окисленной поверхностью стали и наложения потенциала наблюдается появление колебаний характеристической полосы карбонильной группы CF₃COOH, повышается интенсивность колебаний карбонильных групп полимера (1734 и 1780 см⁻¹) (рис. 16). Наложение потенциала на систему металл/гель/электрод способствует направленному движению заряженных частиц в матрице (ионы железа, низкомолекулярные компоненты), что может вызывать ослабление связей в комплексах образованных между соединениями железа и функциональными группами компонентов геля.

6. Методика очистки железосодержащих объектов от продуктов коррозии

Полимеры и материалы на их основе широко используются для очистки поверхности металлов и сплавов от продуктов коррозии. Такие системы должны удовлетворять следующим требованиям: во-первых, прочно связывать загрязнения и окисленные формы металлов, предотвращая пассивацию поверхности; во-вторых, легко удаляться с поверхности после процесса очистки; в-третьих, компоненты очищающего состава не должны вызывать окисление

200 см⁻¹ (рис. 14, кривая 2), вероятно, говорит об образовании прочных связей между соединениями железа и функциональными группами полимера.

Как уже было упомянуто выше низкомолекулярные компоненты, введенные в состав полимера, могут менять структуру матрицы.

Например, при наличии в полимерной матрице трифторуксусной кислоты связывание ионов железа происходит преимущественно с ней (рис. 14, кривая 2).

Предположения об изменении структуры полимерного геля при

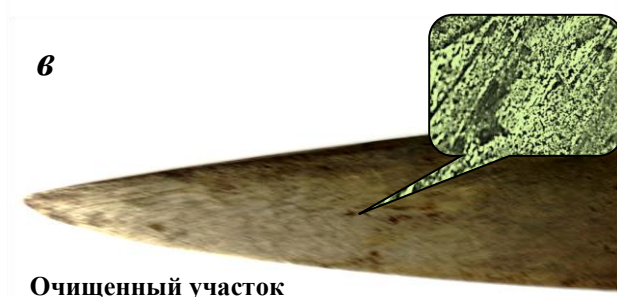


Рисунок 17 – Фотографии стального штык-ножа до (а) и после (б, в) реставрации. б – контакт с полимерным гелем с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$; в – контакт с полимерным гелем с CF_3COOH

гель с CF_3COOH (в). В связи с тем, что диэлектрическая проницаемость геля с CF_3COOH выше, чем с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, это позволяет эффективнее проводить процесс очистки. После первого цикла очистки на поверхности стали была видна надпись (клеймо). Поэтому, для ее сохранения, второй цикл очистки проводили с помощью полимерных пленок, полученных методом термопрессования (рис. 17, б).

Также была опробована возможность очистки детали циклического ускорителя электронов в системе инспекционно-досмотрового комплекса (рис. 18). Вся поверхность данного объекта покрыта продуктами коррозии. Для ее удаления применялся раствор полимера с CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$. Устойчивость стали 3309 к образованию на

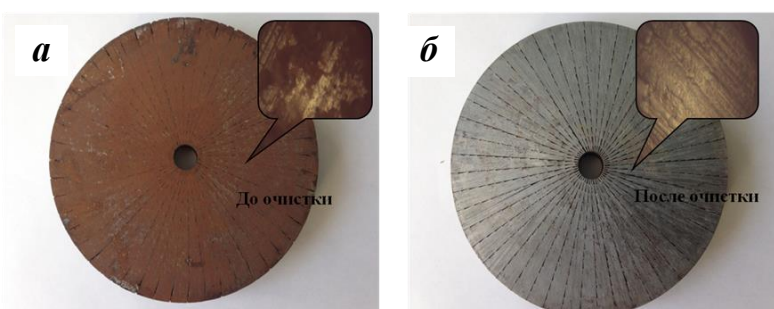


Рисунок 18 – Фотографии детали циклического ускорителя электронов до (а) и после (б) контакта гелем.

поверхности. Таким образом полимерные гели с успехом могут применяться в реставрационной практике, как для очистки, так и для восстановления поверхности объектов промышленного производства, в том числе имеющих историческую ценность.

Преимуществом методики с полимерным гелем является то, что процесс можно остановить в любой момент, контролируя на каждом этапе качество поверхности. Это позволяет избежать уничтожения рельефных участков и дает возможность локализовать процесс непосредственно на участке требующем реставрации.

Рис. 17 демонстрирует возможность применения метакрилатных полимерных гелей для реставрации поверхности штык-ножа середины 20-го века. В данном случае реставрируемый объект имеет два вида коррозии: равномерную и язвенную (а). Для удаления продуктов коррозии с участков, где наблюдается, равномерная коррозия был применен гель с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (б). Для очистки участков с язвенной коррозией был применен

поверхности продуктов коррозии после контакта с гелем оценили, поместив образец в искусственно созданную среду с влажностью 70% (рис. 19). Видно, что скорость образования продуктов коррозии на поверхности стали после контакта с гелем меньше, чем скорость окисления стали не контактировавшей с ним (б, в). Возможно, это связано с тем, что на стали формируется пленка, защищающая металл, образованная с участием полимерных молекул геля и железа. Для оценки этого предположения были изучены ИК-спектры диффузного отражения стали после различных типов обработки, зарегистрированные относительно зеркала (рис. 20).

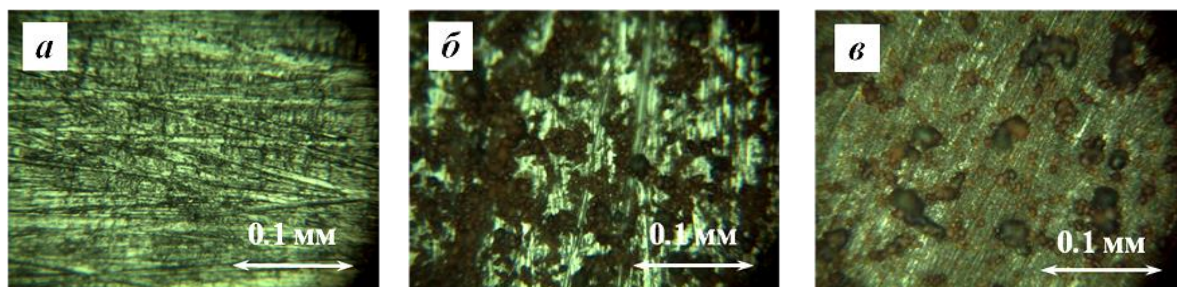


Рисунок 19 – Оптические изображения поверхности анизотропной стали 3309 после шлифовки (а), выдержки шлифованной стали в условиях 70% влажности (б), контакта с гелем ПММА-ПМАК-ПЭГ с CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ и выдержки в условиях 70% влажности в течение 19 часов (в).

Образцы шлифованной стали до и после формирования на ней окисленного слоя поглощают во всем интервале частот ИК области (рис. 20, кривые 1, 2). Максимумы на кривых соответствуют колебаниям соединений железа. После

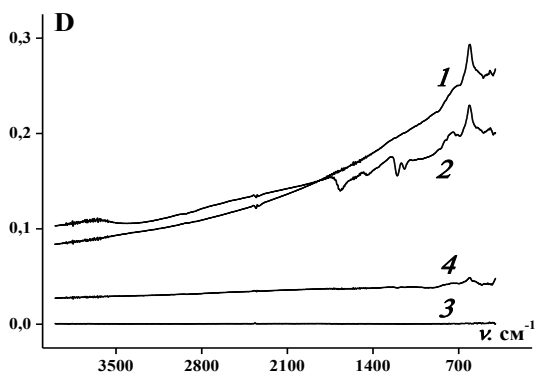


Рисунок 20 – ИК-спектры шлифованной стали марки 3309 (1), после коррозии (2), контакта шлифованной стали с гелем (3), после контакта окисленной поверхности стали с гелем (4)

контакта обоих образцов с гелем поглощение практически отсутствует (кривые 4 и 3). Эти результаты не доказывают образование пленки на поверхности, так как сигналов, отвечающих полимерным молекулам, не обнаружено. Преимущество использования геля в данном случае – уменьшение скорости коррозии металла – может быть частично связано с тем, что поверхность стали становится менее дефектной после контакта с полимерной матрицей за счет «сравливания» выступающих фрагментов.

Выводы

1. На основании изучения изменений фазового состава металлов и структуры полимерных гелей выявлены физико-химические закономерности межфазных превращения на границе раздела “железо (сталь) – гель-электролит” на основе ПММА-ПМАК-ПЭГ; установленные закономерности легли в основу разработки методик очистки сталей от продуктов коррозии.

2. Введение модификаторов в гель вызывает уменьшение удельного сопротивления полимерной системы в ряду $\text{CF}_3\text{COONH}_4 < \text{CF}_3\text{COONH}_4 + \text{CF}_3\text{COOH} < \text{CF}_3\text{COOH}$ (ρ изменяется в пределах от $1,92 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ Ом·см); увеличение скорости растворения в органических растворителях.

3. В ряду ПММА-ПМАК-ПЭГ > ПММА-ПМАК-ПЭГ-R ($R = \text{CF}_3\text{COONH}_4 > \text{CF}_3\text{COONH}_4 + \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COOH}$) уменьшается температура, при которой происходит разрыв внутримолекулярных связей в полимере на 50–70 °С соответственно.

4. Показано, что добавление низкомолекулярных компонентов ускоряет процесс растворения окисленных соединений железа в полимерной матрице. В геле ионы железа образуют комплексы, как с функциональными группами полимера, так и модификатора.

5. Установлено, что полимерный гель растворяет оксидные формы (Fe_2O_3 и FeOOH) окисленной поверхности железа и сталей марок 65 Г и 0.8 КП при адгезионном контакте. Полное удаление фазы FeNi с окисленной поверхности стали марки 12X18H10T возможно при наложении потенциала $E = -0,4$ В в течении 6 минут на систему металл – гель – очищаемая поверхность.

6. При увеличении количества легирующих компонентов в ряду $\alpha - \text{Fe} < 0.8\text{КП} < 65\text{Г} < 12\text{X}18\text{H}10\text{T}$ уменьшается скорость коррозии в водной среде, в среде полимерного геля увеличивается.

7. Полимерный гель-электролит обеспечивает большую скорость и селективность реакции восстановления оксида на поверхности железа.

8. На примере штык-ножа середины 20-го века, на котором удалены продукты коррозии и выявлено клеймо; очистки детали циклического ускорителя электронов в системе инспекционно-досмотрового комплекса показана возможность использования полимерного геля для очистки и реставрации реальных металлических объектов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

Статьи, опубликованные в журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Лямина Г.В., **Камчатная (Дубинина) О.В.**, Акимова О.Л., Фирхова Е.Б., Вайтулевич Е.А., Мокроусов Г.М. Полимерный гель-электролит как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 51-57. – 0,71 / 0,35 п.л.

2. **Камчатная (Дубинина) О.В.**, Лямина Г.В., Тайыбов А.Ф., Мокроусов Г.М. Применение ионопроводящих полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 9/2. – С. 64-68. – 0,73 / 0,24 п.л.

3. Lyamina G., **Kamchatnaia (Dubinina) O.**, Plotnikova A., Izaak T., Anishenko E., Mokrousov G. Application of a voltammetric method for investigation the formation mechanisms of silver nanoparticles in multicomponent solutions // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Vol. 16, Is. 7. – P. 2473-2480. – 0,58 / 0,30 п.л. – DOI: 10.1007/s10008-012-1788-2

4. **Dubinina O.V.**, Lyamina G.V., Mokrousov G.M. Application of Polymer Gel-Electrolytes for Cleaning and Restoration of Steel Objects // Advanced materials research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 8-13. – 0,58 / 0.30 п.л.

Статьи в других научных изданиях:

5. Лямина Г.В., Изаак Т.И., **Камчатная (Дубинина) О.В.**, Мокроусов Г.М. Межфазные превращения на границе раздела металл – полимерный электролит // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – Т. 49, № 3. Приложение. – С. 48-49. – 0,24 / 0,12 п.л.

6. **Камчатная (Дубинина) О. В.**, Лямина Г. В. Межфазные превращения на границе раздела металл – (соединение металла) – полимерный гель-электролит // Перспективы развития фундаментальных наук: труды III международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2006. – С. 96-98. – 0,18 / 0,09 п.л.

7. Тайыбов А.Ф., **Камчатная (Дубинина) О.В.**, Лямина Г.В. Применение ионопроводящих полимерных гелей для очистки поверхности стали от продуктов коррозии [Электронный ресурс] // Перспективы развития фундаментальных наук: труды VIII международной конференции студентов и молодых ученых, г. Томск, 26-29 апреля, 2011. – Томск, 2011. – С. 392-394. – режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2011.pdf, – 0,58 / 0,30 п.л. (дата обращения 01.09.2014 г.). – ISBN 978-5-98298-866-9

8. **Kamchatnaya (Dubinina) O.**, Lyamina G., Taiybov A., Mocrousov G. The use of ion-conducting polymer gels for a steel cleaning process from corrosion products // 75 th Prague meeting on macromolecules «Conducting Polymers. Formation, Structure, Properties and Applications», Prague, Czech Republic, 10-14 Jule, 2011. – Prague, 2011. – SL15-59. – 0,58 / 0,30 п.л. (дата обращения 07.09.2014).

9. **Камчатная (Дубинина) О.В.**, Тайыбов А.Ф., Лямина Г.В. Межфазные превращения на границе раздела металл – полимерный гель [Электронный ресурс] / Перспективы развития фундаментальных наук: труды IX международной конференции студентов и молодых ученых, г. Томск, 24-27 апреля, 2012. – Томск, 2012. – С. 391-394. – режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2012.pdf. – 0,18 / 0.09 п.л. (дата обращения 01.09.2014 г.). – ISBN 978-5-4387-0065-4

10. Лямина Г.В., **Дубинина О.В.** Применение полимерных гелев-электролитов для очистки и реставрации стали // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, 26-28 марта, 2014 / Национальный исследовательский Томский политехнический университет; ред. Лопатин В.В., Яковлев А.Н. – Томск, 2014. –С. 78-80. – 0,71 / 0,35 п.л. (дата обращения 09.09.2014). – ISBN 978-5-4387-0402-7