



УДК 544.6:542.8

CHOOSING THE METHOD OF DEPOSITING THE BRASS LAYER ON THE STEEL SURFACE BEFORE RUBBERING THE CHEMICAL EQUIPMENT

ВИБІР СПОСОБУ ОСАДЖЕННЯ ШАРУ ЛАТУНІ НА ПОВЕРХНЮ СТАЛІ ПЕРЕД ГУМУВАННЯМ ХІМІЧНОЇ АПАРАТУРИ

Bannyk V. V. / Банник В.В.*post graduate student / аспірант*

ORCID: 0009-0004-5767-5014

Zybailo S.M./ Зибайло С.М.*s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-5122-7692

*Ukrainian State University of Sciences and Technologies,**Dnipro, Lazaryana, 2, 49000**Український державний університет науки і технологій,**Дніпро, Лазаряна, 2, 49000*

Анотація. Гумові покриття застосовують в основному для захисту поверхні хімічного обладнання та споруд від впливу середовищ середньої агресивності. Ці покриття використовують також у якості еластичного та непроникного підшару під футерування штучними матеріалами для експлуатації обладнання та ємностей в сильно агресивних середовищах.

Об'єктом дослідження є способи підвищення надійності контакту між металевою поверхнею та гумовим покриттям, а саме вибір способу нанесення підшару латуні на поверхню сталі.

Латунні покриття отримані різними методами були випробувані експрес-методом та обрано оптимальний метод нанесення, який використовували перед нанесенням гумового покриття. Міцність кріплення відбувається за рахунок утворення мідних комплексів на поверхні латуньованого металу. Крім того, шар латуні покращить надійність захисту сталевий підкладки та підвищить тривалість експлуатації гумового покриття.

Ключові слова: гума, синтетичний каучук, антикорозійний захист, електроосадження латуні, корозійні середовища

Вступ.

Гумові покриття – один із найбільш ефективних методів захисту металевих поверхонь від корозійних середовищ [1]. Досліджувалась хімічна стійкість гуми для захисту від корозії поверхонь металевих резервуарів [2]. Агресивні середовища, що здатні проникати до металевої поверхні, можуть викликати корозійні процеси підкладки і знижувати міцність контакту з гумовим покриттям. Тому питання покращення контакту між сталевий підкладкою та гумовим покриття залишається актуальним.



Метою роботи є обґрунтування та вибір способу нанесення шару латуні перед гумуванням та дослідження стійкості отриманого покриття методом сольового туману. Встановити залежність між методом електроосадження шару латуні та його стійкості до сольового старіння. Використання шару латуні дасть змогу підвищити антикорозійні властивості даного покриття. Особливо у випадку захисту металевих обладнання від агресивних середовищ, що здатні проникати, хоча б у мінімальній кількості у гумове покриття.

Всі заходи, що здійснюються на практиці для підвищення міцності зв'язку гуми з металом, можна розділити на три групи: обробка поверхні металу, використання проміжних шарів і модифікація гумових сумішей [3].

При прикріпленні гуми до металу методом приклеювання поверхня металу має бути чистою, знежиреною та сухою. Для очищення та підвищення шорсткості поверхні металу розповсюджені абразивна обробка струминними методами (найбільш ефективна гідропіскоструминна), а також зачистка шліфувальними шкурками. Для знежирення металевих поверхонь часто використовують органічні розчинники: бензин та ацетон, але при цьому не видаляються забруднення – пил, залишки шліфувальної пасти та інше, крім того, застосування розчинників підвищує пожежебезпеку виробництва та створює проблеми їх регенерації. Більш технологічно та ефективно обробляти поверхню водними розчинами поверхнево-активних речовин.

Із хімічних методів модифікації поверхонь металів можна виділити травлення розчинами, що містять сірчану, азотну, ортофосфорну чи інші кислоти, і фосфатування – обробку розчином солей ортофосфорної кислоти, що вимагають наступну промивку та сушку. Інколи доцільно поєднувати різні методи, наприклад травлення і фосфатування. Технологія обробки, товщина та структура плівки що утворюється, її стабільність та припустимий термін зберігання деталей перед використанням не є однаковими для різних методів, але завжди найбільш висока міцність зв'язку характерна для свіжеоброблених матеріалів.

В якості проміжних шарів між металом і гумою (підшарів) зазвичай



застосовують матеріали що здатні утворювати міцні (бажано хімічні) зв'язки і з металом та з гумою. Важливо, щоб цей матеріал по модулю пружності займав проміжне положення між металом і гумою, що сприяє зниженню зсувної напруги в граничних областях. Раніше для цих цілей почали використовувати ебоніт, близький за модулем пружності до металів і здатний співвулканізуватися з гумою. Застосування ебонітового підшару дозволяє досягати міцного та стабільного зв'язку між матеріалами, проте висока крихкість ебоніту обмежує його застосування. Широко використовують різні клейові композиції на основі каучуків, реакційноздатних олігомерів (смола), затверджувачів, розчинників.

Широко розповсюдженим та ефективним методом підвищення міцності зв'язку гуми зі сталлю є її латунювання. Латунь (сплав міді та цинку) характеризується гарною адгезією до обох матеріалів, а також необхідними механічними властивостями та стійкістю до корозії. Латунне покриття на сталі зазвичай отримують гальванотермічним способом, що включає послідовне електроосадження міді і цинку і прогрів матеріалу (700°C), в ході якого утворюється шар сплаву цих металів. Технологічними прийомами легко регулювати склад покриття та його товщину. Високі значення міцності зв'язку досягаються при вмісті міді в латуні 67-70% та товщині покриття біля 2 мкм.

Латунні покриття (сплав мідь – цинк) застосовуються в основному для захисних та декоративних цілей; при нанесенні їх на сталь – для покращення міцності зчеплення гуми зі сталлю та іншими металами. Для осадження латунних покриттів широко застосовують ціаністі електроліти. Разом з високою розсіючою здатністю в них повністю виключається можливість контактного виділення металів при покритті сталевих деталей. Із неціаністичних нетоксичних електролітів латунювання отримав розповсюдження лише пірофосфатний електроліт. Склади електролітів для осадження сплавів мідь – цинк наведені в таблиця 1.

У процесі сірчаної вулканізації відбувається сульфидування металів, і між гумою та латунню утворюється багатошарова проміжна плівка, що складається з продуктів реакції: Cu_xS , ZnS , ZnO . Cu_xS являє собою нестехіометричний



сульфід міді ($x = 1,97$), і саме його утворення зумовлює зчеплення металу з гумою. Утворення Cu_xS відбувається у вигляді дендритів, які врастають у фазу еластомеру на глибину до 50 нм, що призводить до формування розвиненої поверхні зіткнення з безліччю точок фізичної взаємодії. Швидкість росту дендритів, їх розміри і форма визначаються дифузією міді зі складу латуні через шари ZnO і ZnS , тому вміст цинку в латуні, умови вулканізації та інші фактори, від яких залежать товщина і структура цих шарів, мають на міцність зв'язку регулюючу дію. Важливо, щоб плівка сульфиду міді мала тонкокристалічну структуру з високою щільністю та когезійною міцністю і щоб її формування завершилося до початку переходу каучуку з в'язкотекучого стану високоеластичний сітчастий полімер. У процесі експлуатації виробів під впливом вологи, кисню, підвищених температур тощо міцність зв'язку гуми з металом може знижуватися. Для підвищення стабільності композиту необхідно складання та вулканізацію виробів проводити в умовах мінімальної вологості заготовок. Підвищення міцності та стабільності сполучення найчастіше досягають рецептурними прийомами, варіюючи склад і дозування інгредієнтів, що зазвичай застосовуються, або вводячи адгезійно-активні добавки (модифікатори).

Із модифікуючих добавок найбільше розповсюдження набули системи, що містять акцептор CH_2 -груп (резорцин, заміщені феноли), донор CH_2 -груп (уротропін, похідні меламіну) та колоїдний діоксид кремнію.

Як адгезійні добавки, що сприяють також запобіганню зниження міцності зв'язку в процесі експлуатації, добре зарекомендували себе органічні сполуки важких металів (головним чином, стеарат, нафтенат, борорганічні сполуки кобальту). Їх дія заснована на утворенні сульфідів цих металів, що регулюють концентрацію Cu в області контакту латуні з гумою. Крім того, сульфід кобальту здатний утворювати зв'язки з гумою аналогічно Cu_xS .

Особливу увагу слід приділити латунюванню поверхні конструкційної сталі, що суттєво впливає на кріплення гумового покриття в процесі його вулканізації. Тому актуальним є визначити вплив способу осадження шару



латуні на поверхню сталі перед гумуванням хімічної апаратури.

Таблиця 1 – Склади електролітів (г/л) та режими осадження сплавів мідь – цинк [4]

Компоненти електроліту	Номер електроліту				
	Л1	Л2	Л3	Л4	Л5
CuCN	32-45	15-25	35-55	–	50-65
ZnCN	32-45	7-11	9-15	–	5-7
NaCN	15-23	8-12	8-12	–	8-12
Na ₂ CO ₃	–	10-30	10-30	–	–
Na ₂ SO ₃	–	5-10	5-10	–	–
NaOH	–	–	–	–	25-35
NH ₄ OH (25%)	–	–	0,3-1,0	–	0,3-1,0
KNaC ₄ H ₄ O ₆	–	–	–	–	40-45
CuSO ₄ ·5H ₂ O	–	–	–	4,8-6,2	–
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	–	4,4-6,0	–
Na ₄ P ₂ O ₇	–	–	–	50-60	–
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	–	–	–	10-15	–
H ₃ BO ₃	–	–	–	4-5	–
Склад отриманих покриттів відповідає марці анодів					
Аноди із сплавів	Л62	Л62	Л70	Л70	Томпак

Основний текст.

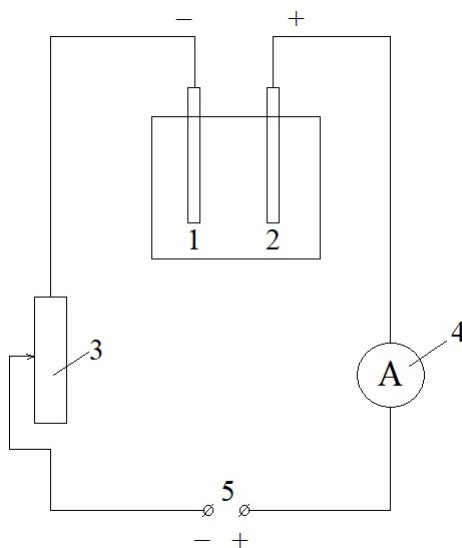
В роботі використовували метод електролітичного осадження латуні на поверхню зразків з конструкційної сталі Ст.3 (S235) товщиною 1,0 мм, які шліфували до 5 класу чистоти (Ra = 0,5 мкм).

Латунювання проводили в ізольованій камері при температурі електроліту 28±2°C та щільності струму 1 А/дм². Схема дослідної установки електроосадження латуні приведена на рисунку 1. Режими осадження варіювали для отримання різної товщини та шорсткості поверхні, яку визначали з використанням приладу TR100 на довжині траси 6 мм за ДСТУ ISO 4287:2012. Товщину нанесеного латуньованого покриття вимірювали мікрометром.

Для гумування використовували гумову суміш шифру 1976 на основі дивінілового каучуку марки BR-50, яку використовують для гумування хімічної апаратури [5]. До складу гумової суміші додатково вводили модифікатор (стеарат цинку: нафтенат кобальту у масовому співвідношенні 1:1) у кількості 2



мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку для забезпечення кріплення до сталевих зразків.



1 – катод, 2 – анод, 3 – реостат,

4 – амперметр, 5 – джерело постійного струму

Рисунок 1 - Схема дослідної установки електроосадження латуні

Гумове покриття товщиною 5 мм отримували в процесі вулканізації на металевих латуньованих пластинках шириною 10 мм та довжиною 150 мм з обох боків за режимом вулканізації гумової суміші у прес-формі.

Корозійну стійкість покриттів визначали після дії сольового туману відповідно до ДСТУ EN ISO 9227:2022, яке проводили у випробувальній камері при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ на протязі 48 год. Масу гумометалевих зразків визначали на електронних вагах з точністю до 1 мг.

В роботі використовували пірофосфатний електроліт для отримання латуньованих покриттів марки Л70, склад якого обрали за максимальними наванженнями компонентів. Перевагами цього електроліту є його безпечність при використанні, можливість проводити латунювання при кімнатній температурі ($25 \pm 5^\circ\text{C}$).

За результатами досліджень встановлено вплив часу латунювання на товщину та шорсткість латуньованого покриття (рисунок 2).

Встановлено, що при тривалості латунювання більше 30 хв. уповільнюється швидкість процесу через зменшення концентрації компонентів електроліту.



Тому для підтримки постійної швидкості латунювання потрібно оновлювати склад електроліту. Тривалий час процесу призводить до зменшення шорсткості латуньованої поверхні, що може негативно вплинути на обгумовування сталевих поверхні.

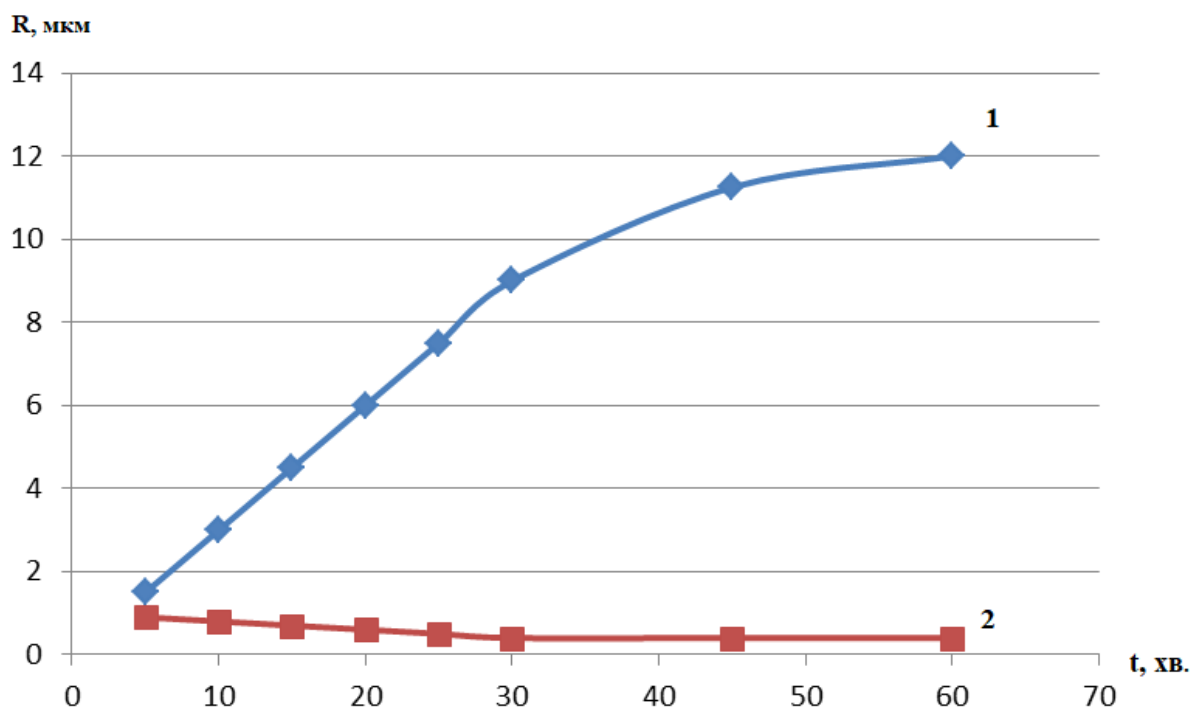


Рисунок 2 – Вплив часу латунювання (t) на товщину (1) та шорсткість (2) латуньованого покриття

Дослідження у сольовому тумані дозволяє змодельовати найжорсткіші умови експлуатації обгумованої поверхні хімічної апаратури. Через наявність шару гуми показник зовнішнього вигляду не брався до розгляду, тому основним показником в дослідженні було зміна маси зразків (рисунок 3) та міцність кріплення гуми до латуньованої поверхні.

В першу чергу стійкість гумових покриттів у сольовому тумані забезпечується вологостійкістю гумового шару. Кріплення гуми до латуньованого покриття не стійке при довготривалій дії вологи, яка містить хлористий натрій, через дифузію солі разом з вологою та руйнуванням сульфідних містків.

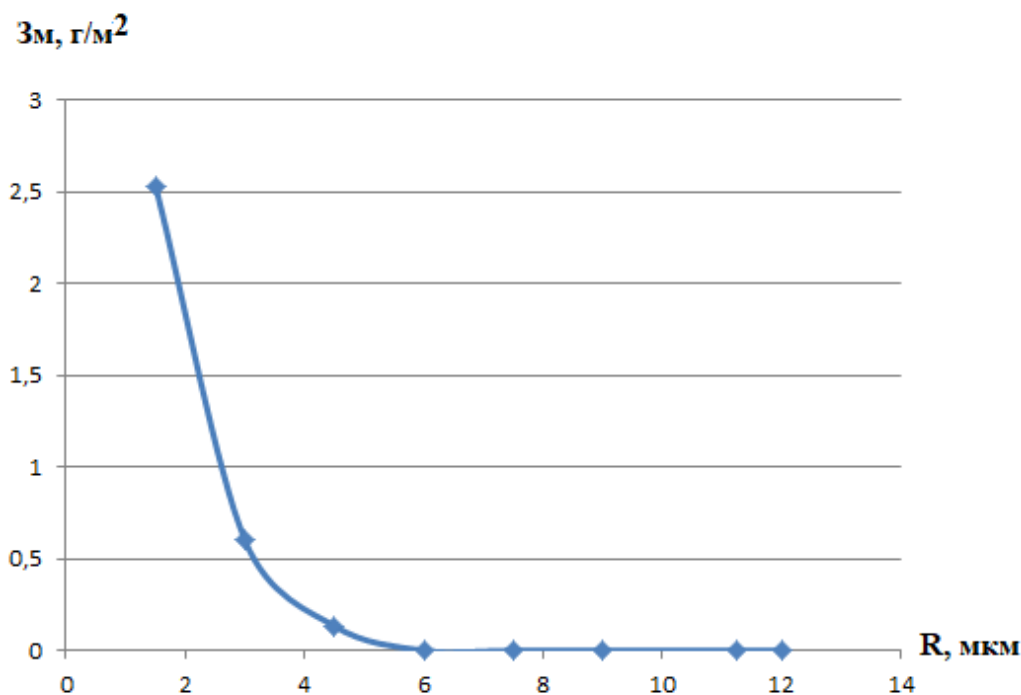


Рисунок 3 – Вплив товщини латуньованого покриття на поверхні сталі (R) на зміну маси (Зм) після дії солового туману

Початкова товщина латуньованого шару (до 6 мкм) не дозволяє отримати стійкі до солового туману зразки, тому що наявні ознаки відшарування гуми від металевих пластин. Зміна маси відбувається в першу чергу через корозію шару заліза при малій товщині захисного шару латуні (до 6 мкм).

Висновки.

В роботі було обґрунтовано вибір безпечного електроліту та режими латунювання поверхні сталі для гумування хімічної апаратури.

Визначені технологічні параметри: концентрація електроліту та час латунювання, як дозволяють безпосередньо впливати на властивості захисних латуньованих покриттів.

Встановлено, що найменшою товщиною латуньованого покриття, яке забезпечує корозійну стійкість у соловому тумані є шар 6 мкм латуні на поверхні сталевих зразків.

Отримані результати можливо застосувати при розробці технології виготовлення гумових антикорозійних покриттів для захисту обладнання хімічної промисловості.



Література:

1. Groysman A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a ochrana materiálu*, 61(3) 100-117. DOI: 10.1515/kom-2017-0013.
2. Braihi A. J.1, Jawad A. J., Kadhum A. A. H., Aljibori H. S. S., Al-Amiery A. A. (2020). Chemical resistance of NR/SBR rubber blends for surfaces corrosion protection of metallic tanks in petrochemical industries. *Koroze a ochrana materiálu*, 64(2), 65-71. DOI: 10.2478/kom-2020-0010.
3. Технология резиновых изделий: Учеб пособие для вузов / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина, Ю.Р. Эбич. Л.: Химия, 1991. С. 352.
4. Гальванические покрытия в промышленности. Справочник. В 2-х томах. / Под ред. Шлугера М.А. М.: Машиностроение, 1985. Т.1. С.240.
5. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М.: Химия, 1975. 816.

References.

1. Groysman A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a ochrana materiálu*, 61(3) 100-117. DOI: 10.1515/kom-2017-0013.
2. Braihi A. J.1, Jawad A. J., Kadhum A. A. H., Aljibori H. S. S., Al-Amiery A. A. (2020). Chemical resistance of NR/SBR rubber blends for surfaces corrosion protection of metallic tanks in petrochemical industries. *Koroze a ochrana materiálu*, 64(2), 65-71. DOI: 10.2478/kom-2020-0010.
3. Технология резиновых изделий: Учеб пособие для вузов / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина, Ю.Р. Эбич. Л.: Химия, 1991. С. 352.
4. Гальванические покрытия в промышленности. Справочник. В 2-х томах. / Под ред. Шлугера М.А. М.: Машиностроение, 1985. Т.1. С.240.
5. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М.: Химия, 1975. 816.

Abstract. Rubber coatings are used mainly to protect the surface of chemical equipment and structures from the effects of medium aggressive environments. These coatings are also used as an elastic and impermeable underlayer for lining with artificial materials for the operation of equipment and containers in highly aggressive environments.

The object of the study is ways to increase the reliability of contact between the metal surface and the rubber coating, namely the choice of the method of applying the brass underlayer to the steel surface.

Brass coatings obtained by various methods were tested by the express method and the optimal application method was selected, which was used before applying the rubber coating. The strength of the fastening occurs due to the formation of copper complexes on the surface of the brass-coated metal. In addition, the brass layer will improve the reliability of protection of the steel substrate and increase the service life of the rubber coating.

Key words: rubber, synthetic rubber, corrosion protection, brass electrodeposition, corrosive environments



Науковий керівник: к.т.н., с.н.с. Зибайло С.М.

Статтю надіслано: 25.03.2025 р.

© Банник В.В., Зибайло С.М.,