



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34167

H02B 19/04 (2006.01)

H02B 3/10 (2006.01)

H02B 3/02 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0074.1

(22) 30.01.2018

(45) 14.02.2020, бюл. №6

(72) Инсепов Зинетула Алпысович; Тныштыкбаев Курбангали Байназарович; Айнабаев Ардак Махсутович

(73) Частное учреждение "Nazarbayev University Research and Innovation System"

(74) Толыбаев Жалгас Манатович; Суюндуков Мади Жмайевич

(56) А.Д. Погребняк, М.К. Кылышканов, С.Н. Братушка, С.В. Плотников, В.В. Понарядов, Ю.Н. Тюрин, А.П. Шипиленко. Структура и свойства оксидных покрытий, полученных электролитно-плазменным оксидированием на подложке из Al-Cu и Al-Mg сплавов. ФИП, 2008, т. 6, № 1-2, с. 43 -50

RU 2588703 C 2, 10.07.2016

RU 2574607 C 1, 10.02.2016

KR 20030062202 A , 23.07.2003

(54) АНТИКОРОННОЕ ПОКРЫТИЕ, СПОСОБ ЕГО СОЗДАНИЯ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ РАСТВОР, ПРИМЕНЯЕМЫЙ В СПОСОБЕ

(57) Изобретение относится к электротехнике и может быть использовано в промышленности для создания антикоронных покрытий проводов линий электропередач и других протяженных изделий высоковольтной техники.

Данное изобретение обладает устойчивостью к короне в условиях сухого и мокрого климата, технологичностью процессов создания, возможностью масштабирования и экономичностью.

Указанный технический результат достигается способом, в котором металлическое изделие погружают в электролитический раствор с электродами, одним из которых является изделие, пропускают через них электрический ток, при этом электролитический раствор содержит углеродные нанокomпозиты из оксида графена или углеродных нанотрубок.

(19) KZ (13) B (11) 34167

Изобретение относится к способу создания антикоррозионных покрытий на поверхности токопроводящих проводов и протяженных изделий, которое может быть использовано в различных областях электротехники.

Известен способ получения высокотемпературного оксида алюминия α -Al₂O₃ методом микродугового осаждения (А.Д. Погребняк, М.К. Кылышканов, С.Н. Братушка, С.В. Плотников, В.В. Понарядов, Ю.Н. Тюрин, А.П. Шпиленко. Структура и свойства оксидных покрытий, полученных электролитно-плазменным окислением на подложке из Al-Cu и Al-Mg сплавов. ФИП, 2008, т. 6, № 1-2, с. 43 - 50), который обладает повышенным механическим свойством в условиях высоких тепловых и механических нагрузок. Это свойство α -Al₂O₃ широко используется в материалах самолето-, ракетостроения, ядерных установок и космической техники в качестве покрытия для работы в экстремальных условиях (Колачев Б.А., Елагин В.И. Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов Москва: МИСИС, 2001.414 с.).

Данный способ является наиболее близким аналогом и взят за прототип. Покрытие из данного оксида алюминия α -Al₂O₃ показало устойчивость к коррозии в условиях дождя, фиг. 1

Недостатком покрытия из оксида алюминия α -Al₂O₃ в качестве антикоррозионного покрытия является его низкая неустойчивость к коррозии в условиях сухого климата, см. фиг.1.

Задачей изобретения является создание антикоррозионного покрытия, устойчивого в условиях мокрого и сухого климата.

Техническим результатом должно быть антикоррозионное покрытие со следующими характеристиками:

1. Устойчивость к коррозии в условиях сухого и мокрого климата.
2. Технологичность процессов.
3. Возможность масштабирования.
4. Экономичность

Технический результат, отвечающий всем вышеперечисленным характеристикам, достигается за счет создания антикоррозионного покрытия из оксидов алюминия α -Al₂O₃ и кремния, и карбида кремния, модифицированного углеродными нанокompозитами методом микродугового осаждения из электролита с добавками оксида графена, углеродных нанотрубок, графита, когда при температуре дуги выше 2000°С происходит восстановления оксида графена, углеродных нанотрубок или графита до графена (А.В.Елецкий, И.М.Искандерова, А.А.Книжник, Д.Н.Красиков. Графен: методы получения и теплофизические свойства. УФН 2011, 3, 233 - 268). Графен обладает высокой уникальной электро- и теплопроводимостью при сохранении высоких механических свойств (А. К. Geim, К. S. Novoselov. The rise of graphene. Nature Materials 6, 183 - 191 (2007), что улучшает антикоррозионные защитные свойства покрытия.

Технический результат также достигается способом создания антикоррозионного покрытия на поверхности металлического изделия, в котором изделие погружают в электролитический раствор с электродами, одним из которых является изделие, и пропускают через них электрический ток, причем, в электролитический раствор добавляют углеродные нанокompозиты (оксид графена или углеродные нанотрубки или графит). Далее будет описано осуществление вышеуказанного способа в разных вариантах.

В одном из вариантов осуществления изобретения оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 0,2-400мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,001- 0,1 вес% на 100мл глицерина (C₃H₈O₃).

В одном из вариантов осуществления изобретения оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 200мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,01 вес% на 100мл глицерина (C₃H₈O₃).

В одном из вариантов осуществления изобретения изделие погружают в электролитический раствор, состоящий из щелочи, углеродосодержащего вещества, силиката и воды.

В одном из вариантов осуществления изобретения изделие погружают в электролитический раствор состоящий из воды, гидроокиси натрия, гипофосфата натрия, метасиликата натрия, глицерина.

Настоящее изобретение также включает электролитический раствор, применяемый в данном способе создания антикоррозионного покрытия и состоящий из щелочи, углеродосодержащего вещества, силиката и воды, а также углеродных нанокompозитов в виде оксида графена или углеродных нанотрубок. В одном из вариантов осуществления изобретения оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 0,2 - 400мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,001-0,1 вес% на 100мл глицерина (C₃H₈O₃). В предпочтительном варианте электролитического раствора щелочью является NaOH или KOH, углеродосодержащим веществом является спирт, а конкретнее глицерин, силикатом является Na₂SiO₃.

Настоящее изобретение также включает полученный вышеуказанным способом антикоррозионное покрытие, состоящий из оксида металла, оксида кремния и модифицированного углеродными нанокompозитами карбида кремния.

Настоящее изобретение также включает изделие с указанным антикоррозионным покрытием, который является токопроводящим проводом и/или высоковольтным оборудованием.

В одном из конкретных примеров, настоящее изобретение также относится к эффективному способу создания антикоррозионного покрытия из оксидов алюминия α - Al₂O₃ и кремния SiO₂, и карбида кремния SiC, модифицированного углеродными нанокompозитами, методом микродугового осаждения из электролита с

добавками углеродных наноконструкций в виде оксида графена (далее ОГ), углеродных нанотрубок (далее УНТ), графита.

Изобретение поясняется фигурами 1-5.

На фиг. 1 показан график мощности потерь на корону алюминиевого провода (P , Вт/м) в зависимости от величины порогового напряжения (U , кВ) в условиях дождя и сухого климата.

На фиг. 2 Эпограмма КР образца А-4 в сухом состоянии при напряжении $V_{КР} = 140$ кВ.

На фиг. 3 Эпограмма КР образцов А-5 (а) и А-0 (б) провода в сухом состоянии, снятых при напряжении $V_{КР} = 160$ кВ.

На фиг. 4 Фото образца А-7. Неоднородность покрытия - тёмные пятна.

Фиг.5 стр.5 Изобретение также поясняется следующими примерами.

Пример 1. Методом высокотемпературного микродугового оксидирования из электролита Е1 составом 5000 мл H_2O : 15г NaOH : 20г $Na_4P_2O_7$: 75г Na_2SiO_3 : 50 мл $C_3H_8O_3$: 250 мг Al_2O_3 наносится покрытие на образец А-1 алюминиевого провода при пропускании тока 3 А через алюминиевый электрод (катод) - электролит - образец провода, выбранный в качестве металлического изделия (анод), при ступенчатой подаче напряжения от 160В до 320В с шагом 20В в течение 4 часов.

Результаты высоковольтного (до 500кВ) испытания образца провода А-1 с покрытием и образца А-0 исходного провода без покрытия показаны на фиг. 1.

В условиях дождя напряжение начала коронного разряда (далее КР) $V_{КР}^*$ (*- за начало КР принято напряжение при мощности потерь 3 Вт) у образца А-0 исходного провода без покрытия равно $V_{КР} = 80$ кВ, а образец А-1 провода с покрытием имеет более высокое значение напряжения начала КР, $V_{КР} = 100$ кВ.

В условиях сухого климата напряжение начала коронного разряда $V_{КР}$ у образца А-0 исходного провода без покрытия и у образца А-1 провода с покрытием имеет одинаковое значение, $V_{КР} = 140$ кВ, см. фиг. 2.

Пример 2. Аналогичен примеру 1, но покрытие наносится на образец А-2 алюминиевого провода при переменной полярности напряжения - анод/катод, катод/анод. Результаты высоковольтного испытания образца провода А-2 с покрытием аналогичны образцу А-1, в условиях дождя $V_{КР} = 100$ кВ, в условиях сухого климата $V_{КР} = 140$ кВ, фиг. 1.

Пример 3. Аналогичен примеру 1, но покрытие наносится на образец А-3 алюминиевого провода при обратной полярности напряжения - алюминиевый электрод является анодом, образец алюминиевого провода - катодом.

Результаты высоковольтного испытания образца провода А-3 аналогичны образцу А-1, в условиях дождя $V_{КР} = 100$ кВ, в условиях сухого климата $V_{КР} = 140$ кВ, фиг.1.

Пример 4. Аналогичен примеру 1, но в качестве электролита используется электролит Е1 с добавками суспензии 200 мг оксида графена (ОГ) на

100 мл воды, производство SigmaAldrich, USA, образец А-4.

Результаты высоковольтного испытания образца А-4 в условиях дождя показали лучшие характеристики, чем образец А-1, фиг. 1. Потери мощности (P) при напряжении начала КР $V_{КР} = 120$ кВ и $V_{КР} = 140$ кВ у образца А-4 меньше, чем у образца А-1, фиг.1. Значения потерь мощности соответственно равны: $P(A-4) = 9,7$ Вт и $P(A1) = 10,2$ Вт для $V_{КР} = 120$ кВ, и $P(A-4) = 17,3$ Вт, $P(A-1) = 20,2$ Вт для $V_{КР} = 140$ кВ.

В условиях сухого климата напряжение начала коронного разряда у образца А- 4 равно $V_{КР} = 140$ кВ и одинаково со значениями $V_{КР}$ для образцов А-0 и А-1.

Результаты электронно-оптического преобразователя «Филин-6» показаны на фиг.2.

Пример 5. Аналогичен примеру 1, но в качестве электролита используется электролит Е1 с добавками суспензии углеродных нанотрубок 0.01вес.% УНТ, производство TUBALL, Новосибирск, Россия, на 100мл глицерина, образец А-5. (стандартная упаковка TUBALL™ поставляется весом 50г в котором 75% и более одностенных углеродных нанотрубок 0.01 вес.% (SWCNT))

Результаты высоковольтного испытания образца А-5 провода с покрытием и образца А-0 исходного провода показаны на фиг. 1.

В условиях дождя антикоронные защитные свойства покрытия у образца А-5 ниже, чем у образца А-4. Потери мощности при напряжении начала КР $V_{КР} = 120$ кВ и $V_{КР} = 140$ кВ у образца А-5 больше, чем у образца А-4, фиг.1.

В условиях дождя образец А-4 имеет самое высокое антикоронное защитное свойство.

Значения потерь мощности соответственно равны: $P(A-5) = 11,2$ Вт и $P(A-4) = 9,7$ Вт для $V_{КР} = 120$ кВ; $P(A-5) = 19,1$ Вт и $P(A-4) = 17,3$ Вт для $V_{КР} = 140$ кВ.

В условиях сухого климата напряжение начала коронного разряда у образца А- 5 $V_{КР} = 160$ кВ выше значения $V_{КР} = 140$ кВ у образцов А-0 и А-4.

Результаты электронно-оптического преобразователя «Филин-6 у образца А-5 показаны на фиг. 3а. Количество локальных очагов КР у образца А-5 меньше, чем у образца А-0 при том же $V_{КР} = 160$ кВ, фиг.3а, что свидетельствует о высоких антикоронных защитных свойствах покрытия.

В условиях сухого климата образец А-5 имеет самое высокое антикоронное защитное свойство.

Пример 6. Аналогичен примеру 4, но использован электролит Е1 с минимальной концентрацией добавки суспензии оксида графена в количестве 0,2мг ОГ на 100 мл H_2O , образец А-6. Содержание ОГ меньше этой концентрации будет ничтожно мало для использования в качестве армирующего материала.

Результаты высоковольтного испытания образца А-6 аналогичны результатам образца А-4, пример 4.

Пример 7. Аналогичен примеру 4, но использован состав электролита Е1 с максимальной концентрацией добавки суспензии оксида графена

400 мг ОГ на 100 мл H₂O, образец А-7. Выше этой концентрации использование ОГ становится технологически и технически нецелесообразной для использования в качестве армирующего материала, из-за высокого содержания ОГ агрегируют и выпадают в осадок, и покрытие получается неравномерным, островками (фиг. 5), и экономически невыгодной из-за высокой стоимости ОГ.

Результаты высоковольтного испытания образца А-7 аналогичны результатам примера 4.

Пример 8. Аналогичен примеру 5, но использован электролит Е1 с содержанием добавки суспензии углеродных нанотрубок в концентрации 0.001вес.% УНТ на 100мл глицерина (С₃Н₈О₃), образец А-8. Ниже этой концентрации УНТ (<10g УНТ на 1t графита) нет целесообразности его использования (А.Е.Тарасова, Э.Р.Бадамшина, Д.В.Анохин, С.В. Разоренов, Г.С.Вакорина. Влияние малых добавок нанотрубок на механические свойства эпоксидных полимеров при статических и динамических нагрузках. ЖТФ 2018, 88(1), с 34 -41).

Результаты высоковольтного испытания образца А-8 аналогичны примеру 5.

Пример 9. Аналогичен примеру 5, но в качестве электролита используется электролит Е1 с содержанием добавки суспензии углеродных нанотрубок УНТ 0.1вес. %/100мл глицерина (С₃Н₈О₃), образец А-9. Содержание УНТ выше этой концентрации (> 1kg УНТ/ 1t графита) от десятых долей процентов до нескольких процентов (> 1 - 10 kg УНТ на 1 t графита) нет целесообразности в его практическом использовании (А.Е.Тарасова, Э.Р.Бадамшина, Д.В.Анохин, С.В. Разоренов, Г.С.Вакорина. Влияние малых добавок нанотрубок на механические свойства эпоксидных полимеров при статических и динамических нагрузках. ЖТФ 2018, 88(1), с 34 -41).

Результаты высоковольтного испытания образца А-9 аналогичны примеру 5.

Пример 10. Аналогичен примеру 5, но в электролите используется кремниевая кислота Н₂SiO₃ взамен метасиликата натрия Na₂SiO₃ в том же количестве.

Результаты высоковольтного испытания образца А-10 аналогичны примеру 5.

Пример 11. Аналогичен примеру 10, но в электрической схеме электролиза - алюминиевый электрод (катод) - электролит - образец А-11 алюминиевого провода (анод) -, взамен алюминиевого катода используется графитовый электрод.

Результаты высоковольтного испытания образца А-11 аналогичны примеру 5.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ создания антикоррозионного покрытия на поверхности металлического изделия методом микродугового оксидирования, в котором изделие погружают в электролитический раствор с электродами, один из которых является изделие, и

пропускают через них электрический ток, **отличающийся** тем, что электролитический раствор содержит углеродные наноконкомпозиты.

2. Способ создания антикоррозионного покрытия по п.1, **отличающийся** тем, что углеродным наноконкомпозитом является оксид графена или углеродные нанотрубки.

3. Способ создания антикоррозионного покрытия по п.2, **отличающийся** тем, что оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 0,2-400мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,001 - 0,1 вес% на 100мл глицерин.

4. Способ создания антикоррозионного покрытия по п.2, **отличающийся** тем, что оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 200мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,01 вес% на 100мл глицерин.

5. Способ создания антикоррозионного покрытия по любому из п. п.1-4, **отличающийся** тем, что изделие погружают в электролитический раствор, состоящий из щелочи, углеродосодержащего вещества, силиката и воды.

6. Способ создания антикоррозионного покрытия по любому из п. п.1-4, **отличающийся** тем, что изделие погружают в электролитический раствор, состоящий из воды, гидроокиси натрия, гипофосфата натрия, метасиликата натрия, глицерина.

7. Способ создания антикоррозионного покрытия по любому из п. п.1-6, **отличающийся** тем, что один из электродов выполнен из графита.

8. Электролитический раствор, применяемый в способе создания антикоррозионного покрытия по п.1, состоящий из щелочи, углеродосодержащего вещества, силиката и воды, **отличающийся** тем, что содержит углеродные наноконкомпозиты.

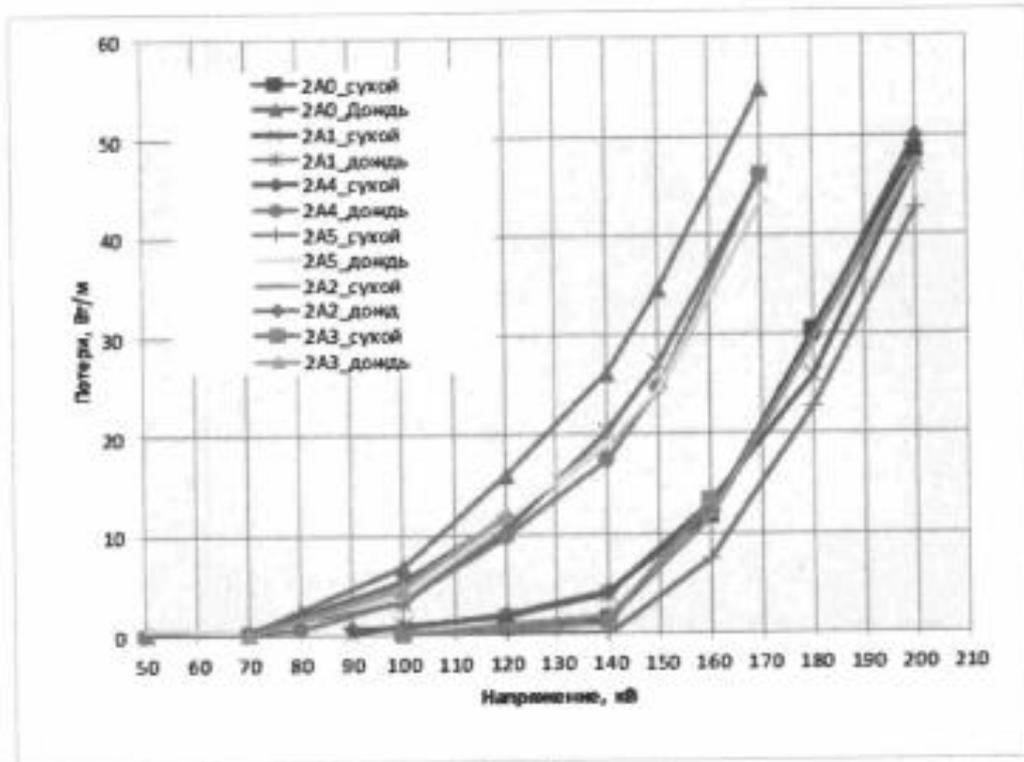
9. Электролитический раствор по п.7, **отличающийся** тем, что углеродным наноконкомпозитом является оксид графена или углеродные нанотрубки.

10. Электролитический раствор по п.1, **отличающийся** тем, что оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 0,2-400мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,001-0,1 вес% на 100мл глицерин.

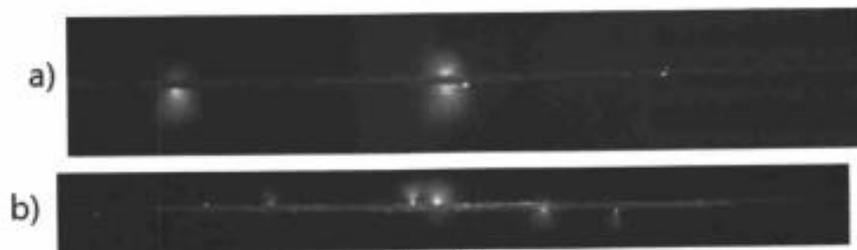
11. Электролитический раствор по п. 1, **отличающийся** тем, что оксид графена добавляют в виде суспензии в количестве 200мг на 100мл воды или углеродные нанотрубки в виде суспензии в количестве 0,01 вес% на 100мл глицерин.

12. Электролитический раствор по любому из п. п.7-10, **отличающийся** тем, что щелочью является NaOH или KOH, углеродосодержащим веществом является спирт, силикатом является Na₂SiO₃.

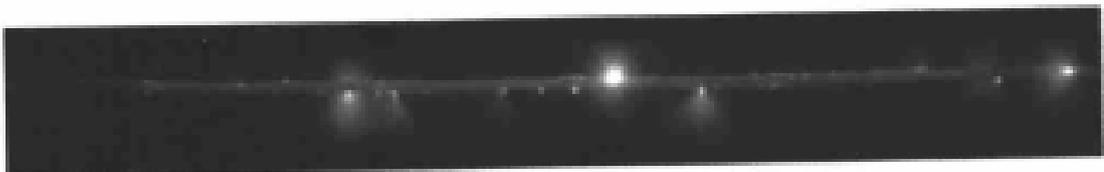
13. Антикоррозионное покрытие, полученный способом по любому из п. п.1-6, состоящий из оксида металла, оксида кремния и модифицированного углеродными наноконкомпозитами карбида кремния.



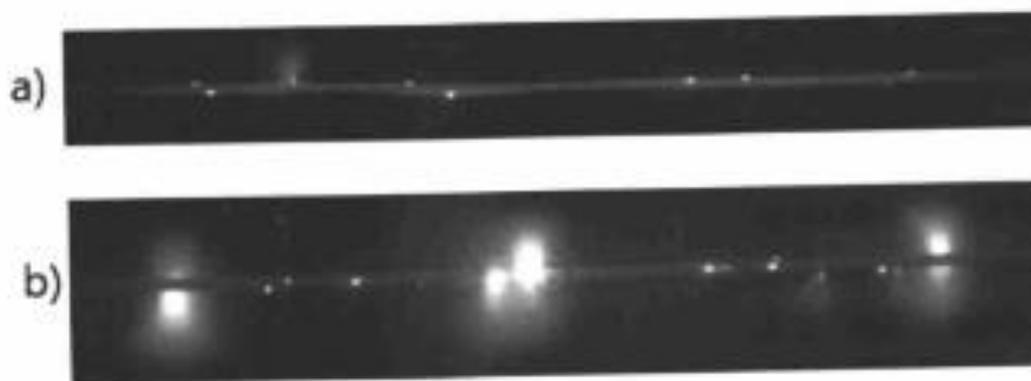
фиг.1



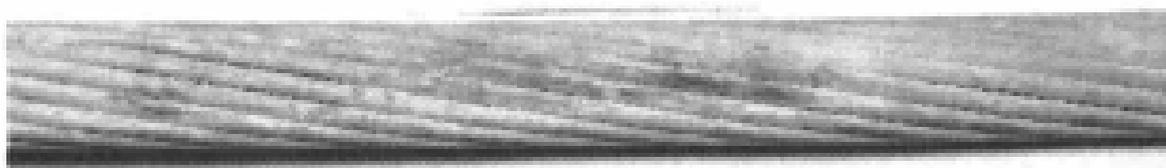
фиг.2



фиг.3



фиг.4



фиг. 5

Верстка Э. Жетписбаева
Корректор Г. Косанова