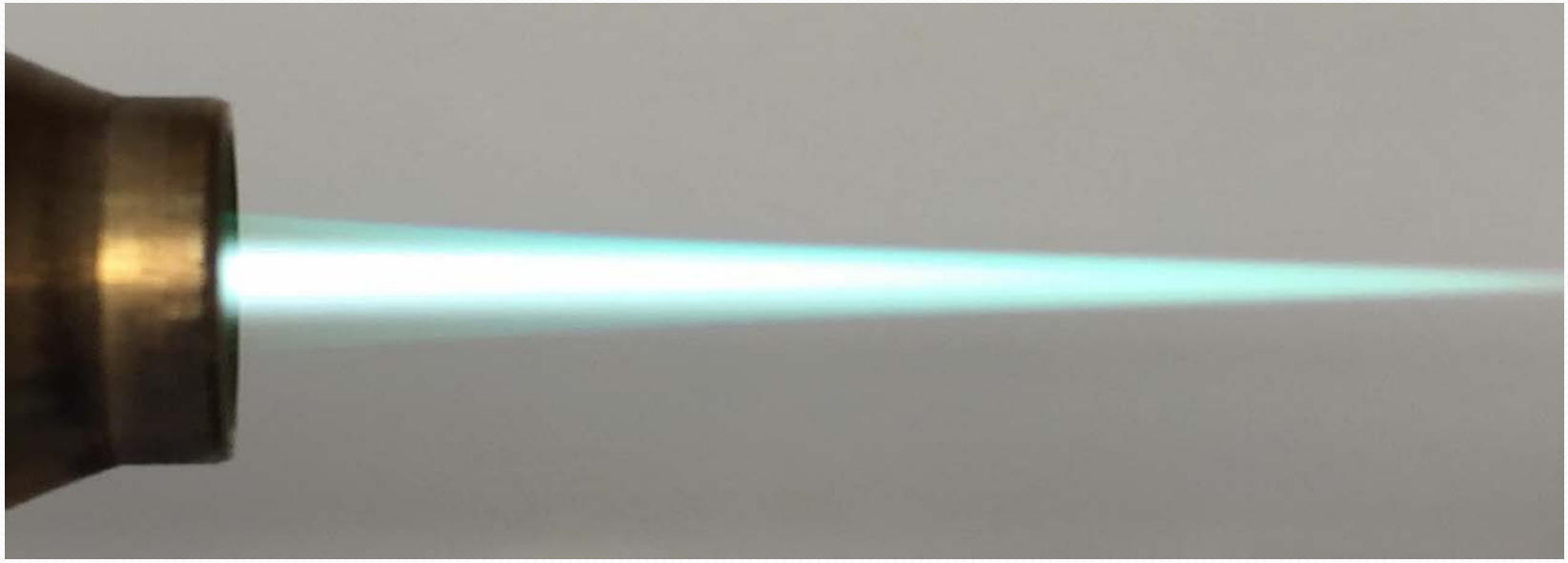


Нанесение инертного барьерного покрытия SilcoPateks (пассивация нержавеющей стали)

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

www.plasmacentre.ru

Газовая хроматография, масс-спектрометрия и другие методы анализа веществ

Определение количественного и качественного состава веществ в сложных смесях при мониторинге и исследованиях сырья, продукции и окружающей среды.

Области применения

- нефтяная промышленность;
- газовая промышленность;
- химическая промышленность;
- цементная промышленность;
- пищевая промышленность;
- парфюмерная промышленность;
- энергетика;
- сельское хозяйство;
- металлургия;
- медицина, фармацевтика;
- охрана окружающей среды;
- криминалистика, судебная экспертиза.

Анализ веществ проводится во многих отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине, криминалистике, судебной экспертизе.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Проблемы газовой хроматографии, масс-спектрометрии и других анализов активных веществ

Достоверность анализа при минимальном содержании активных соединений в пробе → **Отсутствие стабильности определения активных соединений с течением времени** → **Невозможность обработки большого количества проб без повторной калибровки**

Данные проблемы связаны:

- с адсорбцией и взаимодействием активных компонентов газовых проб с поверхностями деталей аналитического оборудования, средств для транспортировки, хранения и испытаний проб;
- с десорбцией материалов деталей, контактирующих с пробами;
- с питтинговой, щелевой, электрохимической, межкристаллитной коррозией и коррозионным растрескиванием под напряжением используемых материалов.

Для решения вышеназванных проблем необходимо использовать инертные (барьерные) покрытия, которые наносятся на внутренние поверхности деталей, контактирующих с пробами.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks

Характеризуется химической инертностью, аморфностью, барьерными и электроизоляционными свойствами, термостойкостью, коррозионностойкостью, повышенной адгезией.

Процесс нанесения покрытия – химическое осаждение покрытий из газовой фазы с плазменным ассистированием

- Температура деталей в процессе нанесения покрытий – от 150 °С
- Шероховатость поверхности не изменяется
- Покрытие наносится локально на заданные поверхности
- Процесс осуществляется при повышенных скоростях охлаждения
- Покрытие обеспечивает залечивание дефектов поверхности
- Обеспечиваются сжимающие остаточные напряжения на поверхности
- Поверхность с покрытием может иметь различную поверхностную энергию
- Экологическая чистота процесса

Покрытие SilcoPateks защищает металлические поверхности от взаимодействия с активными веществами, используется для пассивации нержавеющих сталей, борьбы с сульфидной и другими видами коррозии.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Отличительные свойства покрытия SilcoPateks от аналогов

Характеристика	SilcoPateks	DurSan®, SilcoNert®
Метод нанесения	химическое осаждение из паровой фазы с плазменным ассистированием (PACVD)	химическое осаждение из паровой фазы (CVD)
Температура деталей при нанесении покрытия	≤200 °C	400 °C
Используемые в процессе нанесения материалы	аргон, азот, кремнийсодержащие жидкости	силан, этилен, кислород
Материал покрытия	мультислойное покрытие из соединений кремния	аморфный кремний с верхним функционализированным слоем (SilcoNert®), аморфный оксикарбид кремния (DurSan®)
Цвет покрытия	радужный	ярко радужный
Толщина покрытия, мкм	до 2	0,1-0,5 (SilcoNert®)
Количество слоев	от 50 и выше	до 10 (DurSan®)
Коэффициент трения	0,1	0,36 (DurSan®)
Коэффициент износа, $x10^{-13} м^3 Н^{-1} м^{-1}$	4,6	6,13 (DurSan®)

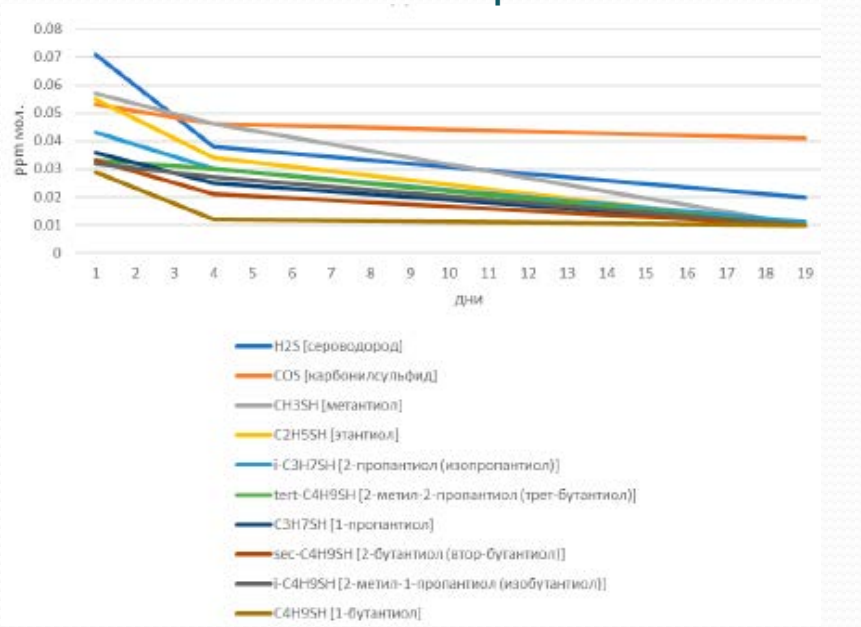
Покрытие SilcoPateks имеет близкие свойства с покрытиями DurSan® и SilcoNert® от корпораций Restek и SilcoTek.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

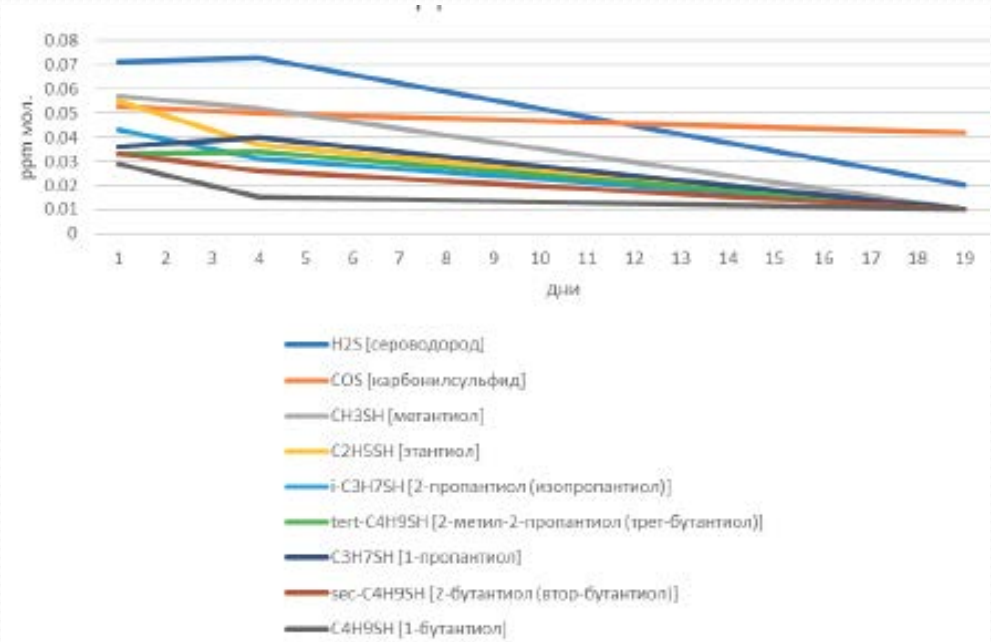
Стабильность концентрации веществ серосодержащей смеси в пробоотборнике

Хроматограф: Хроматэк-Кристалл 5000.2 с масс-спектрометрическим детектором.

Баллон без покрытия



Баллон с покрытием SilcoPateks



Содержание сероводорода в баллоне с покрытием SilcoPateks за 7 дней падает на 10 % (с 0,07 до 0,063 ppm), для аналогичного покрытия SilcoNert ® от компании SilcoTek (США) это падение составляет 8 % [https://www.silcotek.com/coating-properties/chemically-inert-coatings]

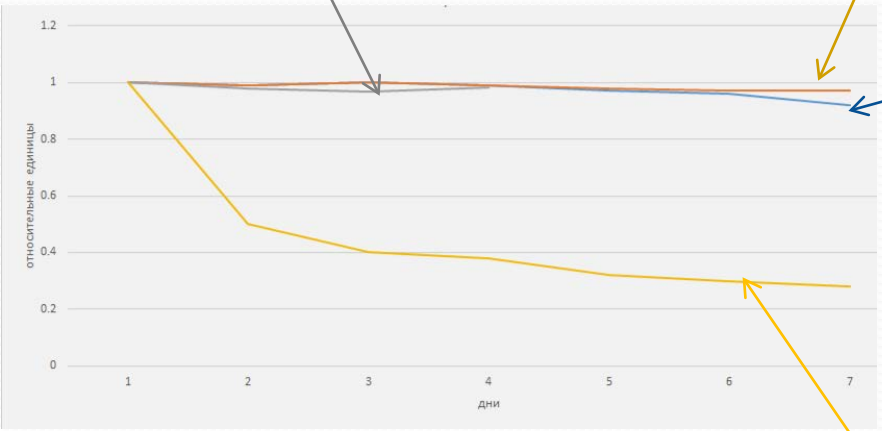
Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

Микросодержание H_2S в пробоотборнике от вида покрытия и времени

Dursan ®(USA)

SilcoNert ® (USA)

SilcoPateks (Россия)



Толщина покрытия SilcoPateks – 1 мкм

Толщина покрытия SilcoPateks – 0,5 мкм

нержавеющая сталь 12Х18Н10Т без покрытия

Покрытие SilcoPateks имеет практически одинаковую зависимость изменения микросодержания H_2S от времени, как и покрытия SilcoNert ® и Dursan ® от корпорации SilcoTek (США).

Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

Содержание SO_2 в пробоотборнике с покрытием SilcoPateks с течением времени

Исследуемый пробоотборник на 5 л из стали 12Х18Н10Т с покрытием SilcoPateks

Газовая смесь

0,01% SO_2+He [ост.], давление 9,7 МПа.

Результаты измерений на газовом хроматографе Yanaco G-180-HT

Дата	Содержание SO_2	Температура окруж. среды
Начало	0,0106% ±0,0002	$T_{окр.ср}$=21,1°C
Через 7 дней	0,0106% ±0,0002	$T_{окр.ср}$=20,7 °C
Через 14 дней	0,0106% ±0,0002	$T_{окр.ср}$=20,4 °C
Через 21 день	0,0106% ±0,0002	$T_{окр.ср}$=20,9 °C

Содержание SO_2 в газовой смеси в пробоотборнике с покрытием SilcoPateks в течение 21 суток не изменилось.

Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

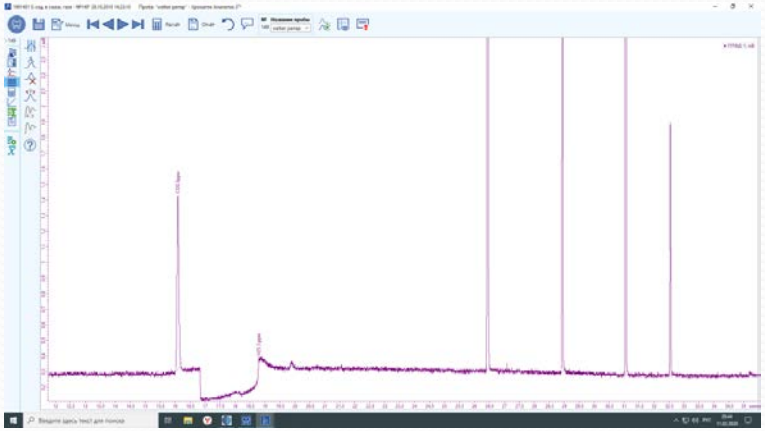
Оценка хемосорбции серосодержащих соединений

в инжекторе бесшприцевого ввода проб в разделительную колонку хроматографа.

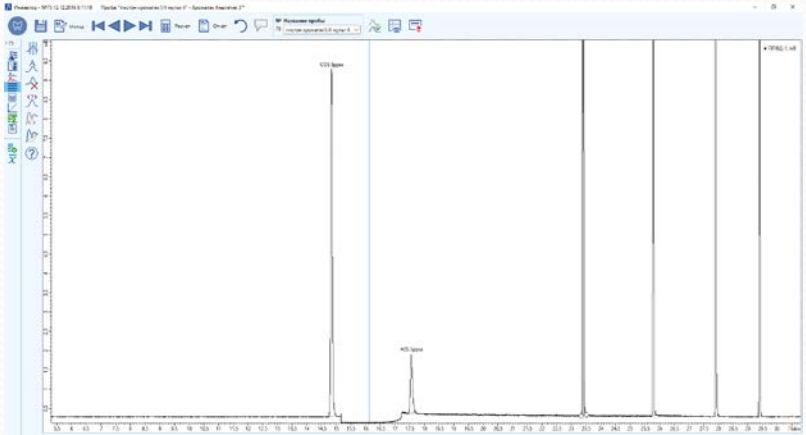
Корпуса инжекторов из стали AISI 304

Корпус в разрезе с покрытием SilcoPateks имеет равномерный вид на всей внутренней поверхности

Хроматограммы (Хроматэк-Кристалл 5000) пробы - нестабильный газовый конденсат, состоящий из жидких и газообразных углеводородов с концентрацией по приготовлению 3 ppm, температура 100 °С



Без покрытия



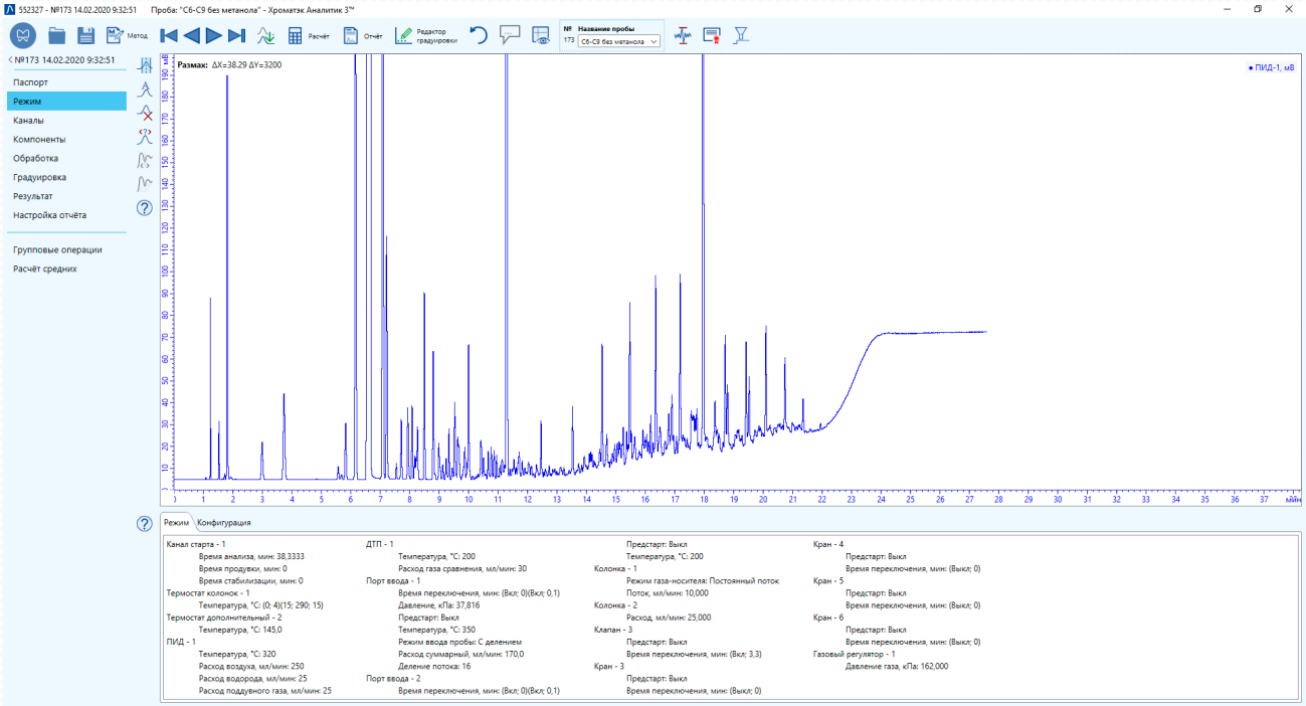
С покрытием SilcoPateks

Покрытие SilcoPateks обеспечивает повышенную чувствительность анализа, что проявляется в возрастании пика COS (сероуглерод) и более четким пиком H2S (сероводород).

Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

Оценка остаточных пиков после ввода пробы

Проба - нестабильный газовый конденсат с углеводородами С1-С22 без метанола, хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000, корпус инжектора бесшприцевого ввода с покрытием SilcoPateks, пламенно-ионизационный детектор и капиллярная колонка RTX-1 30 м 0,53 мм.



Условия анализа

- температура инжектора - 350 °С,
- температура колонки - 0 °С 4 мин,
- скорость нагрева колонки 15 °С/мин до 290 °С,
- газ-носитель - гелий марка А
- расход газа 60 мл/мин
- расход газа через инжектор 170 мл/мин.

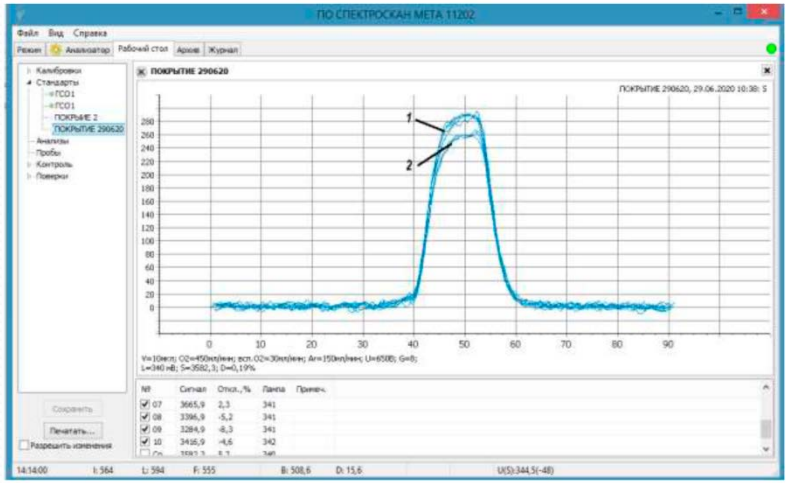
Анализ хроматограммы показал наличие узких и симметричных пиков, что характеризует высокое качество количественного анализа и показывает важность наличия инертного покрытия SilcoPateks.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Определение серы в газовой пробе методом ультрафиолетовой флуоресценции

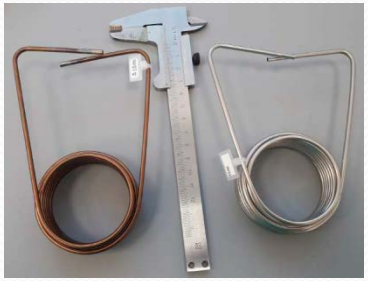
Анализатор элементный СПЕКТРОСКАН META-S, проба - CONOSTAN S in Isooctane 10 ppm

Образец	№ опыта	Площадь пика, мВ*с	Содержание серы, ppm	Среднее, ppm
Без спирали	1	3655	9,62	9,81
	2	3767	9,91	
	3	3764	9,91	
Спираль без покрытия	1	3397	8,94	8,86
	2	3285	8,64	
	3	3417	8,99	
Спираль с покрытием	1	3693	9,72	9,67
	2	3670	9,66	
	3	3666	9,65	



Отклики детектора на серу в газообразной пробе: 1 – при прохождении через спираль с покрытием и без спирали; 2 – при прохождении пробы через спираль без покрытия

Исследуемые спирали из трубки AISI 304 без покрытия (справа) и с покрытием SilcoPateks (слева)



При использовании спирали без покрытия содержание серы в пробе уменьшается на 9,7 %, а с покрытием SilcoPateks - уменьшение содержания серы практически не наблюдается.

Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks для пламегасителей анализаторов влажности HygroTrace

Корпус и вкладыш пламегасителя

Цель - определение сорбции молекул воды внутренней поверхностью пламегасителя как без, так и с покрытием SilcoPateks.

Испытательное оборудование

1. Анализатор следов влаги HygroTrace
2. Вторичный эталон объемной доли влаги 2.2.ГЭХ.0003.2019
3. Паяльная станция

Условия испытаний

$T_{окр.ср}$ = 20,2 °С, Р = 745 мм.рт.ст.
Значение объемной доли газа в эталоне – 0,1 ppm.
Длительность продувки анализатора осушенным газом – 2 суток.
Длительность нагрева пламегасителей термофеном паяльной станции – 5 мин.

Метод обработки пламегасителя	Объемная доля влаги в газе, ppm
Химическая полировка	70-100
Покрытие SilcoPateks	10-15

Покрытие SilcoPateks на внутренних поверхностей пламегасителей снижает степень сорбции молекул воды в среднем в 7 раз.

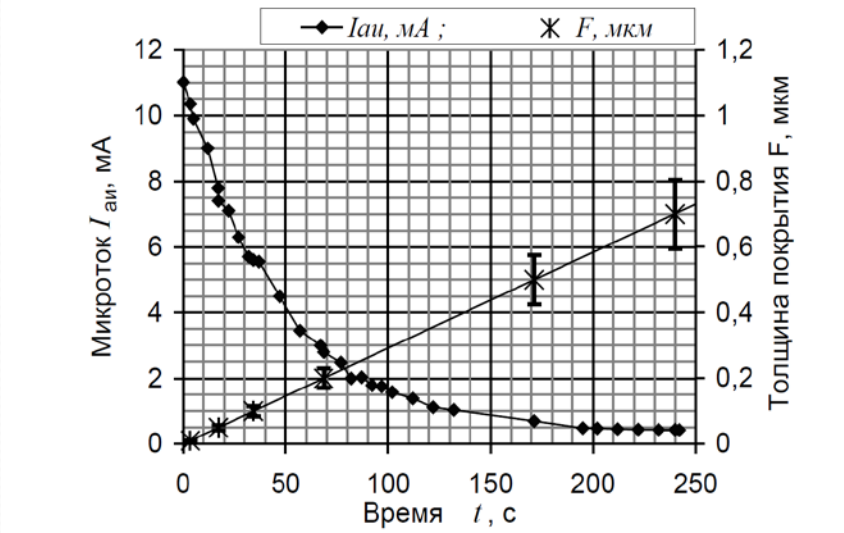
Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

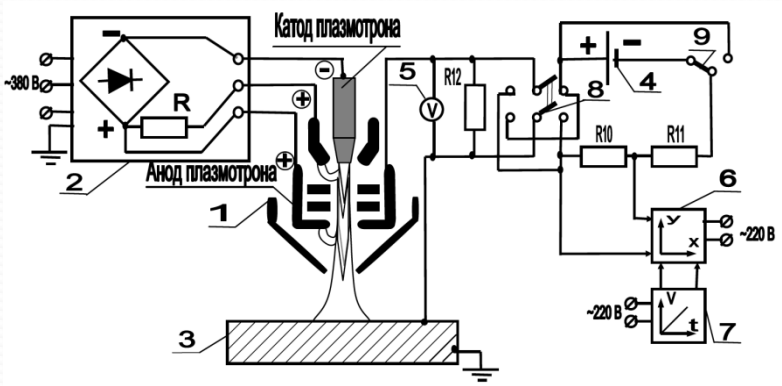
Электроизоляционные свойства покрытия SilcoPateks

Прибор УФПУ-П20-03 (Plasmacentre, Россия)

Использовался прибор УФПУ-П20-03 при измерении микротока в цепи: внешний источник напряжения - анод плазмотрона - плазменная струя - деталь.

Зависимость микротока и толщины покрытия SilcoPateks от времени его осаждения





Принципиальная схема измерений

Электроизоляционные свойства зависят от толщины покрытия. Дополнительными исследованиями определено, что покрытие SilcoPateks имеет удельное электрическое сопротивление 10^6 Ом·м.

В связи с высоким удельным электрическим сопротивлением покрытие SilcoPateks эффективно противостоит прохождению электрохимических процессов.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

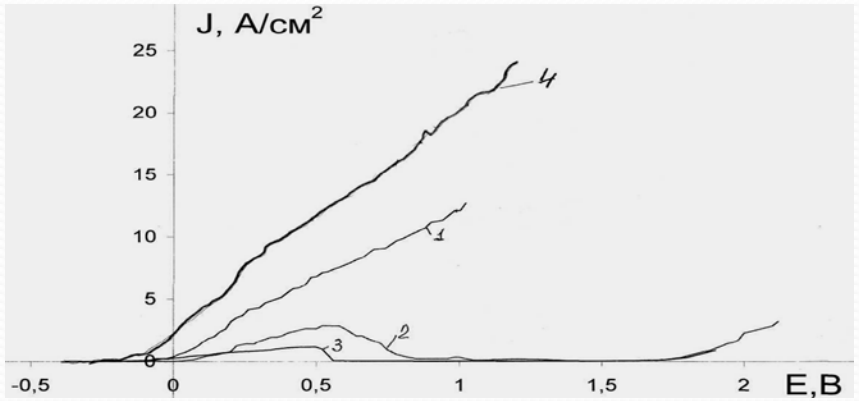
Коррозионные свойства покрытия SilcoPateks

При наличии активных веществ в пробе происходит разрушение металлических поверхностей вследствие питтинговой, щелевой, электрохимической, межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания под напряжением.

Исследование коррозионной стойкости методом анодной поляризации

Потенциостат П-5827М

Испытательная ячейка



Материал образцов – не коррозионностойкие стали У8 и Р6М5 с покрытием и без покрытия SilcoPateks. Рабочий раствор: 0,1 нормальный раствор Na_2SO_4.

Анодные поляризационные кривые: 1 - сталь Р6М5 без покрытия, 2 и 3 - сталь Р6М5 с покрытием SilcoPateks толщиной 0,7 мкм, 4 – сталь У8 без покрытия

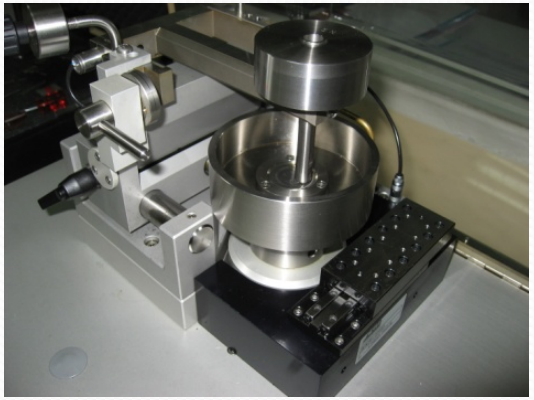
Чем выше скорость окисления металла, тем больше угол наклона поляризационной кривой к оси абсцисс, следовательно, тем сильнее исследуемый металл подвержен коррозии.

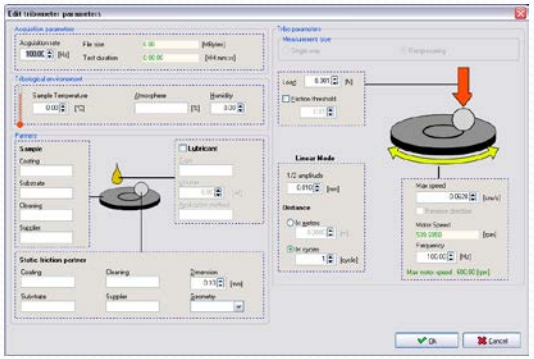
Покрытие SilcoPateks обеспечивает повышенную коррозионную стойкость сталей и практически отсутствие прохождения гальванических токов в заведомо жестких испытаниях.

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Трибологические свойства покрытия SilcoPateks

Tribometer (CSM, Швейцария)

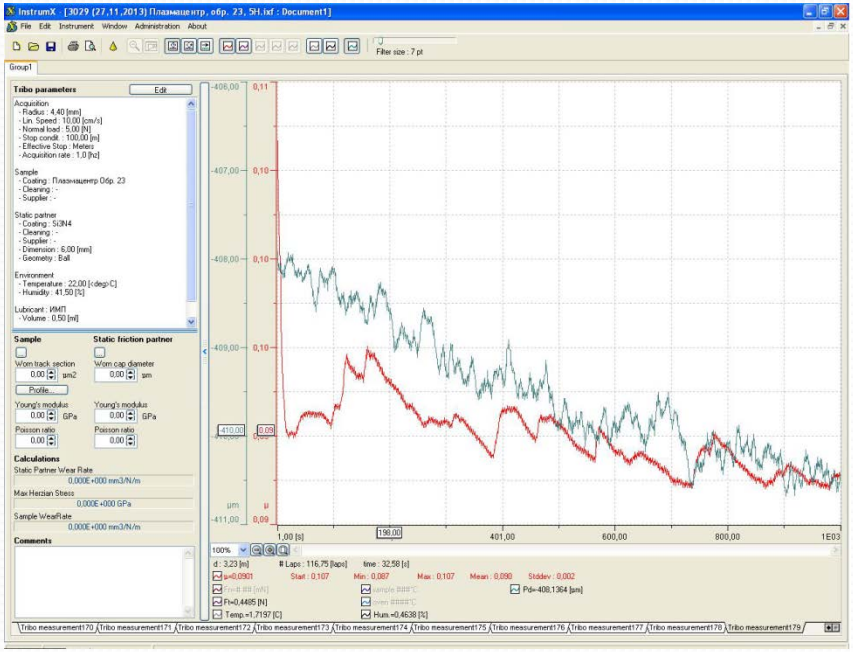




Испытания по ISO 20808:2016. Получение кривой изменения коэффициента трения со временем с учетом постоянных параметров - нагрузки, скорости, длины пути и сертифицированного контртела.

<u>Условия испытаний</u>:

- покрытие - SilcoPateks;
- основа - 12Х18Н10Т;
- контртело - Si_3N_4;
- нагрузка - 5 Н;
- путь - 80 м;
- скорость - 10 см/с;
- смазка - SAE 5W 40.



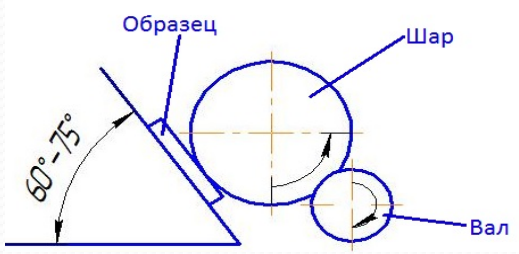
Измеренный коэффициент трения – 0,1.

Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

Износостойкость покрытия SilcoPateks при микроабразивном изнашивании

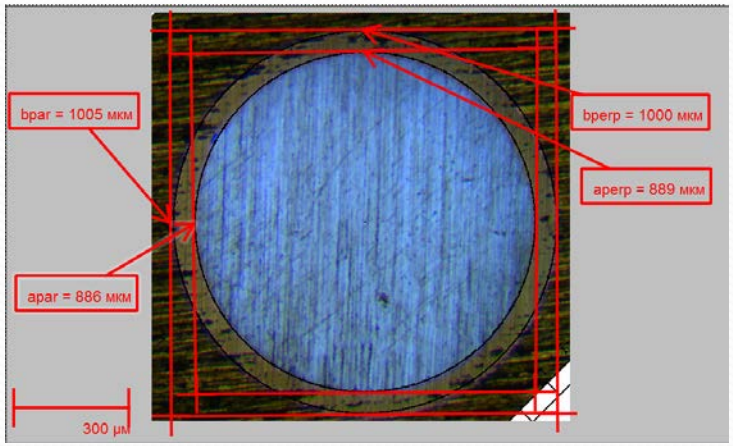
Испытания по EN 1071-6:2007. Микроабразивное изнашивание осуществляется при точечном контакте свободно вращающегося стального шара и неподвижного плоского образца с покрытием при наличии в зоне трения абразивосодержащей суспензии.

Tribotester 103 (Plasmacentre, Россия)



<u>Исходные данные</u>:

- **покрытие - SilcoPateks;**
- **основа - 12Х18Н10Т;**
- **контртело – шар ШХ15;**
- **нагрузка – 0,25 Н;**
- **путь - 5 м;**
- **скорость - 100 об/мин;**
- **смазка – алмазная суспензия.**



Измеренный коэффициент износа покрытия:

$4{,}6 \times 10^{-13} м^3 Н^{-1} м^{-1}$

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks против сульфидной коррозии и износа от пульпы экстракционной фосфорной кислоты

Исходные условия

- испытательный раствор – 5%-й раствор NaCl + 0,5%-й раствор CH_3COOH, насыщенный сероводородом, pH ≤ 3,5;
- температура – 297 К;
- время коррозионного воздействия – 96 ч;
- материал образца – сталь 10.

Скорость коррозии (г/м^2·ч) образцов

Материал образца	Скорость коррозии, г/м^2·ч
Сталь 10 без покрытия	5,104
Сталь 10 с покрытием	2,270

[Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Клевцова Н.А. и др. Коррозионная стойкость наноструктурированной стали 10 с алмазоподобным покрытием. Фундаментальные исследования. 2012. № 6. – С. 441-443]

Исходные условия

- испытательный раствор – 39% раствор 5% фосфорной кислоты + 0,5 л раствор серной кислоты концентрацией 80% + 18% апатита + 42% вода;
- время коррозионного воздействия – 280 ч для стали 06ХН28МДТ и 3 ч для стали 3пс;
- материал образца – сталь 3пс, 06ХН28МДТ.

Износ (г) образцов

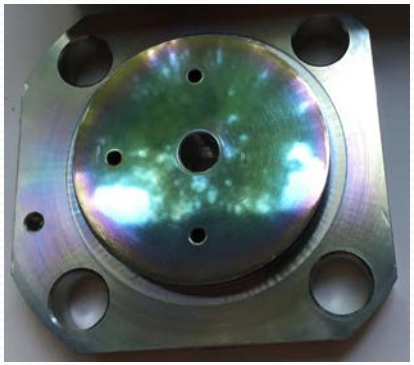
Материал образца	Износ, г
Сталь 3пс без покрытия	5,104
Сталь 3пс с покрытием	2,270
Сталь 06ХН28МДТ без покрытия	0,015
Сталь 06ХН28МДТ с покрытием	0,007

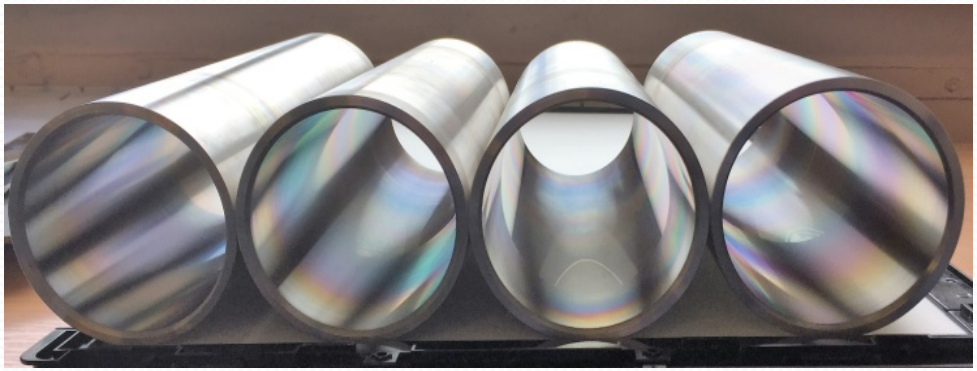
[Федосеев Е.В., Лагуткин М.Л., Рюмин Ю.А. и др. Испытания на коррозионно-эрозионный износ лопастей турбинных мешалок в условиях воздействия пульпы экстракционной фосфорной кислоты. Ремонт, восстановление, модернизация. 2013. № 9. – С. 23-27]

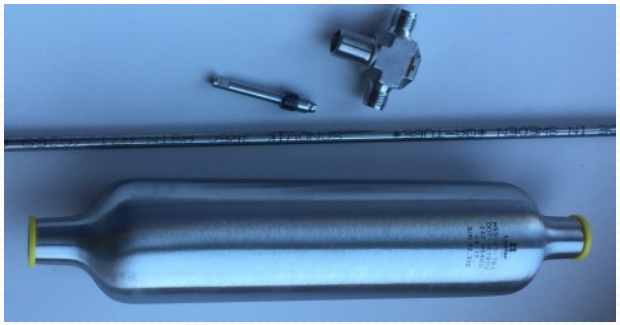
Покрытие SilcoPateks уменьшает скорость коррозии стали 10 в условиях сульфидной коррозии в 2,2 раза, а износ сталей при воздействии пульпы фосфорной кислоты в 2 раза.

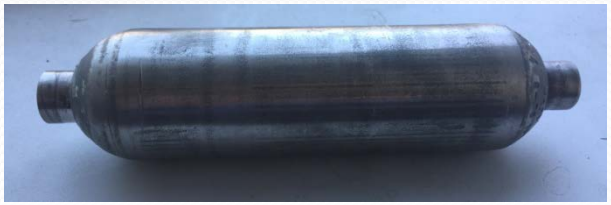
Intellektual surface engineering PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks для пробоотборников, устройств для отбора и хранения проб, анализа воздуха









Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытия SilcoPateks для кранов, вентилей, фитингов, манометров

Фитинги для хроматографов и другого аналитического оборудования компаний HY-LOK, DK-LOK, Swagelok, Parker и других.

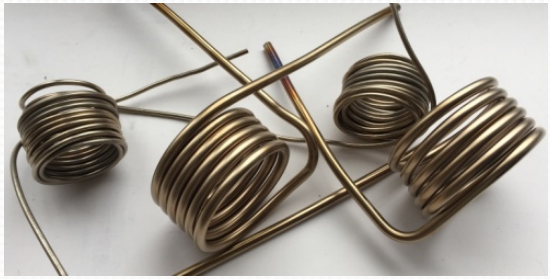
Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

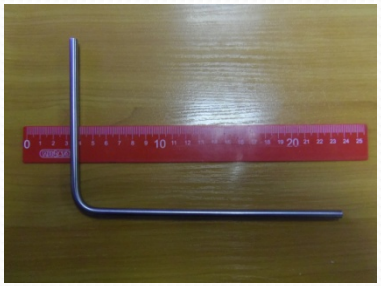
Покрытие SilcoPateks для деталей хроматографического оборудования

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks для деталей ультрафиолетовых флуоресцентных анализаторов

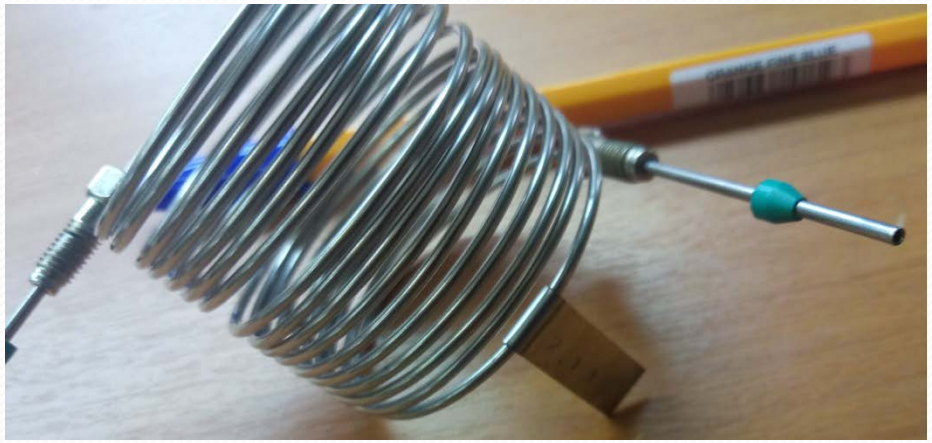
Анализ применяется для определения серы и хлора в нефти и нефтепродуктах.

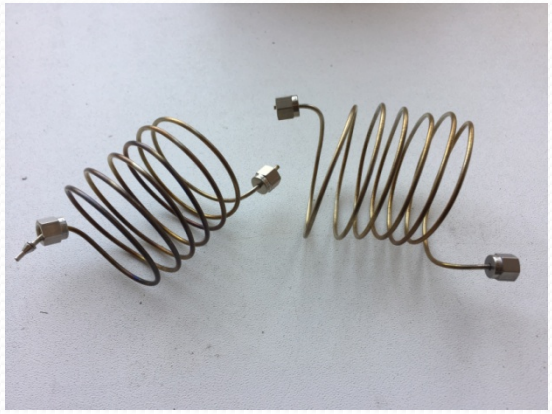




Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks для трубок из нержавеющей стали, используемых при анализе проб





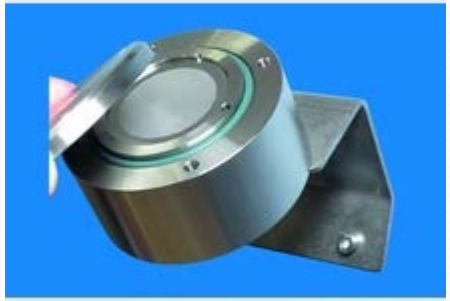
Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

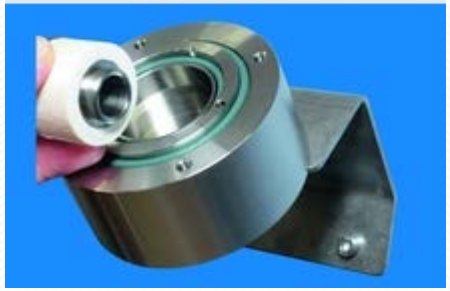
Покрытие SilcoPateks для охладителей проб со спиральным змеевиком Sentry Equipment Co. (США)

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытие SilcoPateks для водомасляных ловушек – фильтров от компании SUN-Control-Analytik GmbH

используемых для защиты газоанализаторов от частиц жидкости и пыли





Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Покрытия SilcoPateks для пробоотборных стендов, систем кондиционирования, калибровочных панелей

Intellektual surface engineering
PLASMACENTRE

Выводы

Проведенные исследования и практические внедрения инертного покрытия SilcoPateks показали:

- **максимальную достоверность анализа при минимальном (следовом) содержании активных компонентов в пробе;**
- **стабильность определения активных компонентов с течением времени;**
- **обработку большого количества проб без повторной калибровки.**

Предложения

- **продажа услуг по нанесению инертных покрытий SilcoPateks;**
- **создание совместных производств деталей с инертным покрытием SilcoPateks;**
- **проведение совместных исследований по использованию нанесения инертных покрытий SilcoPateks в различных областях жизнедеятельности.**

Потенциальные потребители

- **Компании изготовители оборудования и приборов для хроматографии, масс-спектрометрии, ультрафиолетовых флуоресцентных и другого аналитического оборудования;**
- **компании изготовители пробоотборников для хранения, испытаний и исследования проб веществ;**
- **компании изготовители нержавеющей арматуры (клапанов, вентилей), фитингов и манометров;**
- **компании, специализирующиеся на продаже импортных анализаторов и их комплектующих, деталей для пробоотборных стендов, систем кондиционирования, калибровочных панелей, кулеров для охлаждения проб, водомасленных ловушек (фильтров) и др.;**
- **компании, научно-исследовательские институты, университеты, лаборатории, использующие методы анализа веществ.**

Контактная информация

Павел Тополянский, PhD

E-mail: office@plasmacentre.ru

www.plasmacentre.ru