

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Катенда Даниэл Паулу

Условия высокой коррозионной стойкости сплава АК12М2, из которого изготавливают радиаторы отопления, в растворах, имитирующих теплоноситель

Специальность 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Ракоч Александр Григорьевич

Москва, 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время широко стал применяться сплав АК12М2. Данный сплав используется для изготовления секций обогревательных батарей методом литья под давлением и ряда элементов, используемых в области машиностроения. Основное достоинство материала состоит в повышенных прочностных характеристиках и удобстве технологического процесса. Присутствие железа способствует легкому извлечению изделий из пресс-формы. Вместе с тем, не только железо, но и введенная медь в силумин для увеличения его прочности вызывают формирование активных локальных катодных зон в структуре сплава, провоцируя активизацию процессов коррозии, включая точечную и язвенную её разновидности. Несомненно, что на процесс коррозии силуминов значительное влияние оказывает концентрация растворенного в электролите кислорода ($C_{O_2}^p$). К сожалению, до настоящего времени не выявлена концентрация кислорода, растворенного в электролите, позволяющая длительное время функционировать секциям обогревательных батарей без нарушения их герметичности. Известно, что «в щелочных средах с увеличением рН более 11 ток анодного растворения алюминия перестает зависеть от потенциала». Независимость тока от потенциала характерна для нахождения металлических материалов в пассивном состоянии. Можно предположить, что и алюминий в концентрированных растворах щелочи находится в пассивном состоянии. Однако скорость его растворения является более высокой, чем при растворении в активном состоянии, когда рН щелочного электролита меньше 10,4. Кроме того, его стационарный потенциал имеет очень отрицательные значения, абсолютное значение которого увеличивается с возрастанием рН. Следовательно, алюминий в концентрированных растворах щелочи находится не в пассивном, а в псевдопассивном состоянии.

Возможно, что вследствие наличия в силуминах большого количества катодов (интерметаллидов), они при рН 9,5; 8,3 будут находиться в псевдопассивном состоянии. Растормаживание катодных процессов может сместить потенциал до положительных значений пассивации, чем потенциалы пассивации алюминия. Не исключена локальная (питтинговая, язвенная) коррозия на силумине, которая в основном протекает на металлах при их нахождении в пассивном состоянии.

Вместе с тем скорость растворения алюминия не уменьшается с переходом в «пассивное» состояние, а увеличивается, а стационарный потенциал становится более отрицательным.

В связи с этим независимость тока растворения от потенциала при нахождении металлических материалов, в частности алюминия, в концентрированных щелочных растворах не означает их нахождение в пассивном состоянии – данное явление необходимо, по нашему мнению, и авторов, характеризовать как их псевдопассивное состояние. При вероятном нахождении в пассивном или псевдопассивном состоянии силумина необходимо оценивать вероятность наступления питтинговой или язвенной коррозии на его поверхности по базисам его стойкости к этим видам коррозии – электрохимический способ.

К сожалению, корректно не был определен и конечный фазовый состав силуминов при длительном функционировании радиаторов отопления, которые оказывают значительное влияние на их коррозионное поведение. В научной литературе приводятся как фазы кристаллизационного происхождения, так и вторичные фазы, в том числе множество метастабильных фаз, которые существуют при длительном функционировании изделий из силуминов. Программа JMatPro® позволяет рассчитать фазовый состав эвтектических силуминов, в том числе многокомпонентного сплава АК12М2, из которого изготавливают радиаторы отопления. При этом эта программа позволяет определять образование фаз как при кристаллизации силуминов, так и при их старении.

Для однозначного утверждения о большой длительности функционирования радиаторов отопления, даже когда нарушена герметичность в системе отопления, на их внутреннюю поверхность необходимо наносить при минимальных энергозатратах антикоррозионное покрытие. Для этого необходимо разработать технологический режим получения антикоррозионного покрытия со сверхвысокой производительностью процесса плазменно-электролитической обработки этого сплава.

Цель данной работы заключается в выявлении концентрации кислорода, растворенного в слабощелочных модельных растворах, при которой происходила бы продолжительная эксплуатация радиаторов отопления при максимальной температуре, изготовленных из алюминиевого сплава АК12М2, по анализу результатов коррозионных и ускоренно-электрохимических тестов, и получить антикоррозионное покрытие на сплаве АК12М2 при сверхнизкой длительности протекания процесса плазменно-электролитической обработки (ПЭО).

Для решения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

- 1) проводили термодинамический расчет, используя программу JMatPro, для установления природы и количества интерметаллидов в эвтектических сплавах АК12М2 и АК12пч;

- 2) подтверждали корректность термодинамического расчета установлением наличия стабильных фаз, имеющих относительно высокие концентрации и размеры при помощи микрорентгеноспектрального анализа;
- 3) изучали различие в коррозионном и электрохимическом поведении двух типов силуминов — АК12М2 и АК12пч — в условиях воздействия на них слабощелочного раствора;
- 4) анализировали влияние компонентов, специально вводимых в слабощелочную среду для моделирования рабочей жидкости, циркулирующей внутри отопительных радиаторов, на процессы коррозии и электрохимические характеристики силумина АК12М2;
- 5) определяли толщины, фазовый и элементный состав пленок, формирующихся на поверхности силумина АК12М2 после длительного пребывания (три месяца) в слабощелочном модельном растворе (при уровнях pH 8,3 и 9,5) с разными концентрациями растворенного кислорода и температуры 90 °С;
- 6) выявляли механизм формирования темно-серых плёнок, возникающих на поверхности силумина АК12М2 в процессе нахождения в искусственно созданных слабощелочных средах при разных концентрациях растворенного кислорода и температурах;
- 7) устанавливали закономерности появления очагов коррозионного повреждения (язв) на поверхности силумина АК12М2 при воздействии модельных растворов, содержащих значительные концентрации растворенного кислорода (равной или более 0,12 мг/л);
- 8) оценивали вероятность образования язв на поверхности силумина АК12М2 посредством учета базиса язвенностойкости после проведенных электрохимических исследований;
- 9) разрабатывали высокопроизводительный ПЭО способ получения антикоррозионного покрытия на сплаве АК12М2.

Научная новизна работы

1. Установлено, что при выдержке силумина АК12М2 в слабощелочных модельных электролитах на его поверхности формируется темно-серая пленка на основе кремния и его оксида вследствие предпочтительного растворения алюминия.
2. Показано, что при больших концентрациях растворенного кислорода (больше или равно 0,12 мг/л) в модельных растворах образование ямок в силумине происходит из-за: а)

растворения интерметаллидов вследствие субмикроэлектрохимической гетерогенности приводит к образованию эффективных катодов (Cu, Fe), которые интенсифицируют процесс перехода ямок в язвы и их рост; б) образования анодной зоны вокруг интерметаллидов вследствие их меньшего температурного коэффициента линейного расширения по сравнению с матрицей сплава. Последнее приводит к повышению растягивающих напряжений в зоне, прилегающей к интерметаллидам.

3. Установлено, что сплав АК12М2 переходит в псевдопассивное состояние при пребывании в модельном растворе при крайне низком содержании растворенного кислорода (равном или менее 0,06 мг/л).

4. Предложен механизм высокой скорости роста плазменно-электролитических (ПЭ) антикоррозионных покрытий при введении до 2 г/л NH_4F в водный раствор, содержащий 280 г/л. В основе этого механизма находится предположение об увеличении размеров полианионов типа $n[\text{SixOy}]^{m-}$ с введением фторида аммония в силикатный электролит.

Практическая значимость проведённой работы

Данная работа имеет практическую ценность, поскольку проведена оценка рисков язвообразования – разработан метод оценки склонности сплава АК12М2 к возникновению язвенных дефектов, основанный на параметре устойчивости к язвообразованию, определённом после электрохимических экспериментов в слабощелочных модельных растворах с различными концентрациями в них кислорода. Кроме того, оптимизированы условия эксплуатации – доказано, что для многолетнего стабильного функционирования отопительных радиаторов из силумина АК12М2 содержание растворённого кислорода в модельном растворе должно находиться около 0,06 мг/л. Предложен к эксплуатации разработанный технологический режим получения антикоррозионного покрытия на эвтектическом сплаве АК12М2 с высокой производительностью процесса ПЭО.

Применение результатов

Результаты диссертационной работы были использованы сотрудниками АО «РИФАР» при создании технических решений, направленных на предотвращение ускоренной коррозии силумина АК12М2, из которого изготовлены радиаторы отопления. Эти результаты также были применены для развития сервисной службы компании по исследованию аварийных участков систем отопления. Кроме того, материалы данной работы были использованы при подготовке курса лекций для студентов магистратуры «Коррозионностойкие металлические материалы» в НИТУ МИСИС.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Показано большое различие в количестве интерметаллидов в сплаве АК12М2 и в сплаве АК12пч, которое приводит к различным их электрохимическим поведениям и более низкой коррозионной стойкости сплава АК12М2.
2. Выяснено, что предпочтительное вытравливание алюминия приводит к образованию пленок на силуминах, состоящих в основном из Si и соединений, содержащих этот элемент.
3. Высказаны наиболее вероятные причины появления язв на силумине АК12М2 при выдерживании в модельных электролитах при 90 °С и повышенных концентрациях растворённого в них кислорода ($\geq 0,12$ мг/л).
4. Подтверждено, что в отличие от алюминия, который находится в псевдопассивном состоянии только в концентрированных щелочных электролитах, силумин АК12М2 вследствие большого количества в нем интерметаллидов также находится в этом состоянии при низких концентрациях растворённого кислорода ($< 0,12$ мг/л) в модельных электролитах.
5. Приведена оценка вероятности образования язв на сплаве АК12М2 по базисам язвенностойкости, установленных после электрохимических испытаний.
6. Показаны условия длительного безаварийного функционирования радиаторов отопления, изготовленных из силумина АК12М2.

Методология и методы исследования

В первую очередь было необходимо установить различие в фазовых составах силуминов АК12М2 и АК12пч и их влияние на коррозионную стойкость в слабощелочном электролите при температуре 90 °С, а затем проводить основные коррозионные и электрохимические испытания. При установлении возможности появления язвенной коррозии выявить параметр по ускоренным электрохимическим испытаниям, который однозначно бы указывал на большую вероятность их появления. Исследование проводили как в открытых, так и в закрытых (герметичных) ячейках, используя потенциостат РС-Pro MF, трехэлектродную ячейку, термостат и водяную баню. Толщину пленок, их фазовый состав после испытаний, сформированных на силумине АК12М2, их элементный состав в язвах, устанавливали, используя микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы. Для контроля значений pH и содержания кислорода в электролитах использовался pH-метр модели HI2002 и оксиметр HI2004 соответственно. При разработке высокопроизводительного технологического режима получения антикоррозионного покрытия на силумине АК12М2 использовали емкостной источник, водный раствор,

содержащий 280 г/л технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), с введенными в него 2 г/л щелочи (NaOH) и от 0,5 до 3 г/л активатора (NH_4F), толщиномер и заданную плотность переменного тока 8 А/дм².

Степень достоверности и апробация результатов

Надёжность представленных данных обеспечивается применением современного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов и корректностью обработки полученной информации.

Основные выводы были представлены на следующих научных мероприятиях:

XVIII Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Физикохимия-2023», проходившая с 4 по 8 декабря 2023 года в Москве, Институте физической химии и электрохимии РАН; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», проводившаяся с 12 по 26 апреля 2024 года в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова; III Международная конференция памяти член-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», прошедшая 26–27 ноября 2024 года в Москве, Институте физической химии и электрохимии РАН. По итогам работы опубликованы три научные статьи в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science

Структура и объём диссертационного труда

Работа включает введение, основную часть, состоящую из 12 глав, выводов, библиографического списка из 164 наименований и одного приложения. Общий объём работы составляет 136 страниц, среди которых размещены 60 рисунков и 6 таблиц.

Автор лично участвовал в формулировании целей и задач исследования, провёл основной массив экспериментов и совместно с научным руководителем разработал аналитический материал и сформулировал ключевые выводы.

Основная структура работы

Введение обосновывает актуальность выбранной тематики, определяет цели и задачи исследования, описывает его научную новизну и практическую значимость, а также перечисляет главные положения, выносимые на защиту.

Часть 1 (главы 1–3). Описываются эмпирически полученные данные о переходе множества металлов, включая алюминий, в псевдопассивное состояние при

взаимодействии с высококонцентрированными щелочными растворами. Рассматриваются особенности протекания электрохимического и химического полирования металлических поверхностей в таком состоянии. Дополнительно приводится обзор особенностей проявления питтинговой коррозии алюминия и его сплавов. При этом уделено внимание основному базису питтинговой коррозии, который учитывает не мгновенное проявление питтинговой коррозии, а зависимость потенциала питтингообразования от скорости развертки при снятии поляризационных кривых. Показано, что для получения антикоррозионных покрытий на алюминиевых сплавах с высокой скоростью необходимо использовать способ плазменно-электролитической обработки с высокой концентрацией технического жидкого стекла, а не способ плазменно-электролитического оксидирования.

Часть 2. В главе 4 описан поэтапный термодинамический расчет фаз в сплавах АК12М2 и АК12пч, который был проведен с использованием программы JMatPro® (Sente Software Ltd.), основанной на методике вычислительного расчета фазовых диаграмм CALPHAD.

Первоначально в термодинамической программе была выбрана природа сплава (алюминиевый) и введены концентрации легирующих элементов силуминов, полученные при помощи оптико-эмиссионной спектроскопии. На вкладке «Mechanical Properties» выбирали «Step Temperature» и вводили диапазон температур. При этом учитывая, что средняя температура поверхности отливок из силуминов АК12М2, АК12пч после литья и извлечения из пресс-формы приблизительно 430; 500 °С соответственно, а, согласно программе JMatPro®, только если массовый процент определенной фазы не менее 0,1%, то имеется большая вероятность ее существования в сплавах, определяли их природу и концентрацию. Различие температур после извлечения из пресс-форм сплава АК12М2, АК12пч обусловлено разной температурой эвтектик. Важно подчеркнуть, что температура эвтектического плавления сплава АК12пч составляет 567 °С, что заметно превышает аналогичный показатель для сплава АК12М2, составляющий 530 °С. Вероятность образования новых фаз при конкретных скоростях охлаждения силуминов определяли путем построения специальных диаграмм Continuous Cooling Transformation (CCT). Эта диаграммы определяют температуры, при которых начинают формироваться новые фазы, а также временные рамки завершения данных процессов. Особенность дальнейшего использования радиаторов отопления заключается в том, что после охлаждения и последующего нагревания до максимальной рабочей температуры (90 °С) начинается процесс старения силумина, характеризующийся быстрым образованием вторичных метастабильных фаз. Механизм такого образования изучается с использованием программы JMatPro®, где применяется специальная диаграмма изотермического превращения (Time

Temperature Transformation — TTT). Если горизонтальные линии изотермического старения пересекают кривые линии фаз, концентрация которых не менее 0,1 %, то это указывает на большую вероятность их нахождения в сплавах.

В главе 5 описаны использованные образцы из сплавов АК12М2 и АК12пч. Образцы из силуминов были предоставлены АО «РИФАР», г. Гай Оренбургской области. Образцы из сплава АК12М2 были вырезаны из вертикальных каналов радиаторов отопления, полученных методом литья под давлением. Образцы же из сплава АК12пч были получены непосредственно из литого металлического материала. Для подготовки образцов перед проведением электрохимических и коррозионных испытаний их подвергали тщательной шлифовке. Завершающими этапами подготовки были промывание дистиллированной водой, высушивание на открытом воздухе и удаление загрязнений с поверхности металлического образца ацетоном. Средние концентрации легирующих элементов и примесей в образцах из силуминов АК12пч и АК12М2 определяли при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Hitachi Foundry-Master. Концентрация меди (1,8 %), железа (0,99 % масс.) приблизительно в 28; 2,5 раз в сплаве АК12М2 больше, чем в сплаве АК12пч. Для приготовления водных растворов с заданным значением pH использовали гидроксид натрия. Для перехода от слабощелочных растворов к модельным в электролит вводили следующие компоненты: сульфат натрия (Na_2SO_4) в количестве 320 мг/л и хлорид натрия (NaCl) в концентрации 175 мг/л, а также 25 мг/л метакремниевой кислоты (H_2SiO_3). Для уменьшения концентрации растворенного кислорода ($C_{\text{O}_2}^p$) до 0,12 мг/л и 0,06 мг/л в электролитах использовали сульфит натрия (Na_2SO_3): 25 мг/л и 60 мг/л соответственно, а для практически полного обескислороженного вводили гидразин-гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в дозировке 7,5 мг/л. Концентрация кислорода и уровень pH контролировали специальными приборами: pH-метром HI2002 и оксиметром HI2004. При этом измерение проводили как до, так и после проведенных испытаний. При получении антикоррозионных покрытий толщиной приблизительно 40 мкм использовали емкостной источник, водный раствор, содержащий 280 г/л технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), с введенными в него 2 г/л NaOH и 0,5 – 3 г/л активатора (NH_4F), заданную плотность переменного тока 8 А/дм² и толщиномер ISOSCOPE FMP 20 (HELMUT FISHER). К исследуемому образцу с ПЭ покрытием с помощью клея Araldite Standard 2K (Araldite, Великобритания) приклеивали тестовый элемент – упор, рабочий диаметр которого 10 мм. При помощи автоматического адгезиметра Elcometer 510 (Elcometer, Великобритания) задавали скорость 0,1 МПа/с и фиксировали значения силы (адгезии) необходимой для отрыва покрытия от металлической основы.

В главе 6 подробно представлена методика проведения коррозионных и электрохимических исследований. Данные испытания проводили как в герметично закрытых, так и в открытых ячейках. Использование герметичных ячеек было необходимым условием для тестирования в условиях практически отсутствия кислорода или при уменьшенных его концентрациях в электролите.

Испытуемые образцы силумина находились в ячейках, заполненных слабощелочным или модельными электролитами, в течение 90 суток при комнатной температуре и при температуре 90 ± 2 °С, обеспечиваемой водяной баней модели 5drops-22D. Затем, после экспозиции в течение указанного срока при концентрациях растворенного кислорода 1,8 мг/л, 0,06 мг/л и практически нулевых значениях, оценивали изменения коррозионного поведения сплава АК12М2 по толщине образовавшихся пленок. Толщины пленок измеряли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 SB. При исследовании качественных характеристик пленок, имеющих толщину свыше 60 микрон, дополнительно создавались карты распределения элементов. Если пленки имели толщину меньше 5 микрон, то строились профильные распределения элементов, позволяющие точнее определять реальную толщину пленок. Для получения поляризационных кривых использовали цифровой потенциостат IPC-Pro MF, подключённым к компьютеру. Это исследование выполняли после помещения образца сплава АК12М2 в заранее подготовленные электролиты, аналогичные условиям коррозионных испытаний. Электрохимические исследования проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, заполненной слабощелочным или модельными растворами.

Глава 7 посвящена детальному изучению структуры и свойств поверхностных пленок, образовавшихся на сплаве АК12М2 после коррозионных испытаний, а также оценке характера и морфологии возникших на его поверхности язв. Рентгенофазовый анализ проводился автоматизированным рентген-дифрактометром Rigaku Ultima IV с монохроматичным излучением Cu K α . Микрорентгеноспектральный анализ осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 SB с приставкой EDX. Этот комплекс методов позволил количественно охарактеризовать распределение элементов как на поверхности, так и в глубине пленок, а также детально изучить строение и элементный состав язв, появившихся на силумине АК12М2 после коррозионных испытаний.

Часть 3. Глава 8. Различие в структуре силуминов АК12М2 и АК12пч наглядно следует из микрофотографий морфологии их поверхности (рис. 1).

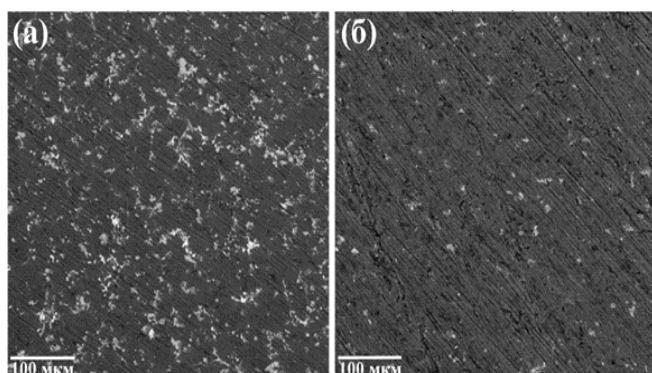


Рисунок 1 – Микрофотографии морфологии поверхности силуминов:
а) АК12М2; б) АК12пч

Термодинамический расчет позволил установить основные фазы в сплавах АК12М2 и АК12пч при температурах 430; 500 °С соответственно: твердый раствор элементов сплава в алюминии (81,36; 87,98 % масс. соответственно), кремний (11,94; 10,74 % масс. соответственно) и интерметаллиды. В сплаве АК12М2 выявлены следующие интерметаллиды при температуре 430 °С: α -Al(Fe,Mn,Cr)Si, β -Al₅FeSi, Al₃Ti, γ -Al₇Cu₄Ni, Al₃Ni₂ и Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆, концентрация (% масс.) которых 3,31; 1,25; 0,74; 0,39; 0,33; 0,68 соответственно (рис. 2 а). В сплаве АК12пч при температуре 500 °С: α -Al(Fe,Mn,Cr)Si и β -Al₅FeSi – 0,51; 0,77 % масс. соответственно (рис. 2 б). Средняя скорость при непрерывном охлаждении силуминов не менее 1 град/с.

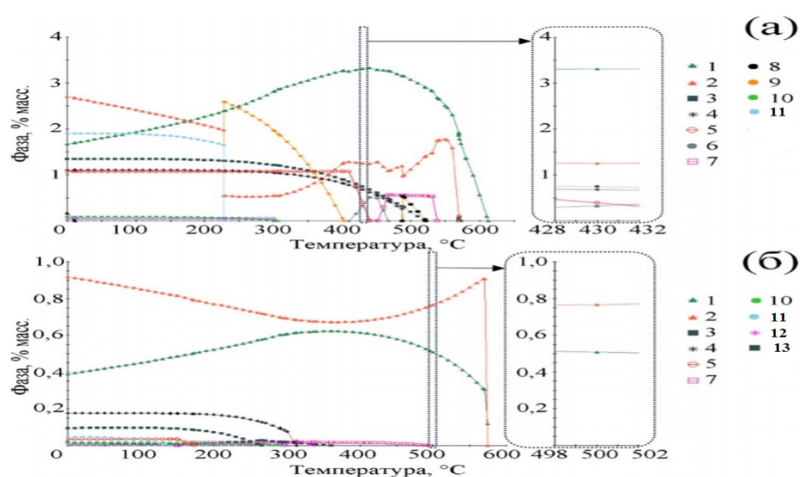


Рисунок 2. – Части диаграмм без эвтектики для силуминов АК12М2 (а) и АК12пч (б); 1 – α -Al(Fe,Mn,Cr)Si, 2 – β -Al₅FeSi, 3 – Al₃Ti, 4 – Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆, 5 – γ -Al₇Cu₄Ni, 6 – Al₃Ni₂, 7 – Al₉(Fe,Ni)₂, 8 – Al₈FeMg₃Si₆, 9 – Al₇Cu₂Fe, 10 – Al₁₃Cr₄Si₄, 11 – θ -Al₂Cu, 12 – Mg₂Si, 13 – Al₃Zr

Различия в фазовом составе между сплавами АК12М2 и АК12пч становятся ещё более выраженными в ходе эксплуатации радиаторов отопления при температуре 90 °С, когда происходят процессы старения. Термодинамический анализ при заданных в

программе концентрациях, равных 0,1 %, указал на отсутствие появления новых фаз при старении сплава АК12пч в отличие от их появления в сплаве АК12М2 (рис. 3).

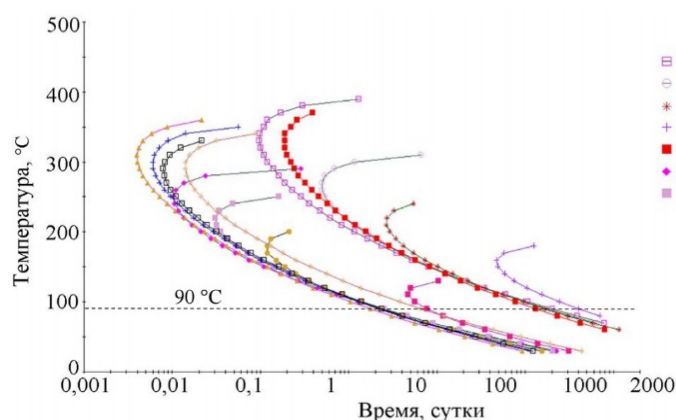


Рисунок 3. Диаграмма, изотермического превращения, указывающая на вероятность образования новых фаз в сплаве АК12М2 при их концентрации 0,1 % масс. 1 – θ - Al_2Cu , 2 – S' - Al_2CuMg , 3 – η' - MgZn_2 , 4 – T' - AlCuMgZn , 5 – β' - Mg_2Si , 6 – B' - Mg_2Si , 7 – β'' - Mg_2Si , 8 – Q' - $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$; анализ по ТТТ в программе JmatPro

Максимальные концентрации метастабильных фаз в сплаве АК12М2 образуются в течение определенных длительностей старения при температуре 90 °С (табл. 1).

Таблица 1 – Метастабильные фазы, образующиеся в сплаве АК12М2 после его старения, и их максимальные концентрации

Фаза	Максимальное количество, % масс.	Длительность образования, сутки
θ' - Al_2Cu	1,58	41,39
S' - Al_2CuMg	0,60	27,97
η' - MgZn_2	0,44	16,46
T' - AlCuMgZn	0,3	42,73
β' - Mg_2Si	0,27	22,02
B' - Mg_2Si	0,31	19,49
β'' - Mg_2Si	0,27	22,02
Q' - $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$	0,39	4,37

Данные микрорентгеноспектрального анализа подтвердили наличие большинства стабильных фаз в сплавах АК12М2 и АК12пч (рис. 4, табл. 2). К сожалению, вследствие малых размеров и небольших концентраций метастабильных фаз, как и стабильных Al_3Ti ,

Al_3Ni_2 , их наличие невозможно было установить в силумине АК12М2.

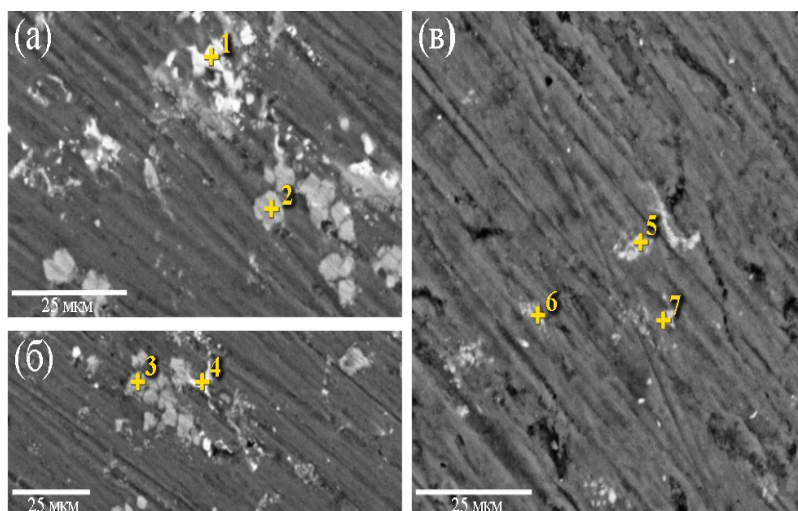


Рисунок 4 – Типичные микрофотографии поверхности сплавов АК12М2 (а, б) и АК12пч (в)

Таблица 2 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа в точках, указанных на рисунке 4

Номер Точки	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Ni	Cr	Предполагаемая фаза
АК12М2									
1	54,7	2,0	36,0			1,4	5,9		$\gamma\text{-Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$
2	61,8	10,0	1,9	19,0	6,4			0,9	$\alpha\text{-Al(Fe,Mn,Cr)Si}$
3	54,4	6,3	28,2			11,1			$\text{Q-Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$
4	70,3	8,3		17,6	2,8	1,0			$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
АК12пч									
5	73,8	11,0		12,8	1,5	0,9			$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
6	68,2	9,6		17,9	2,3	1,2		0,7	$\alpha\text{-Al(Fe,Mn,Cr)Si}$
7	81,0	7,8		10,1	1,2				$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$

Глава 9. Различия в электрохимическом поведении силуминов АК12М2 и АК12пч проявляются наиболее ярко при контакте электролита с воздухом (23 ± 1 °С). Электрохимические характеристики значительно различаются при уровне pH 9,5 и $\text{C}_{\text{O}_2}^{\text{P}} = 8,6$ мг/л. Анодное растворение силумина АК12М2 протекает в «активном» состоянии, а силумин АК12пч первоначально растворяется в пассивном состоянии (рис. 5). Несомненно, что на растворение силумина АК12М2 оказали влияние многочисленные функционирующие микрогальванические элементы (большое количество интерметаллидов в этом силумине).

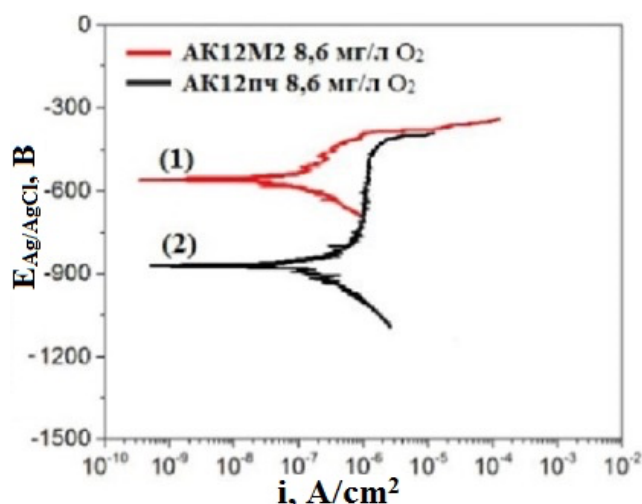
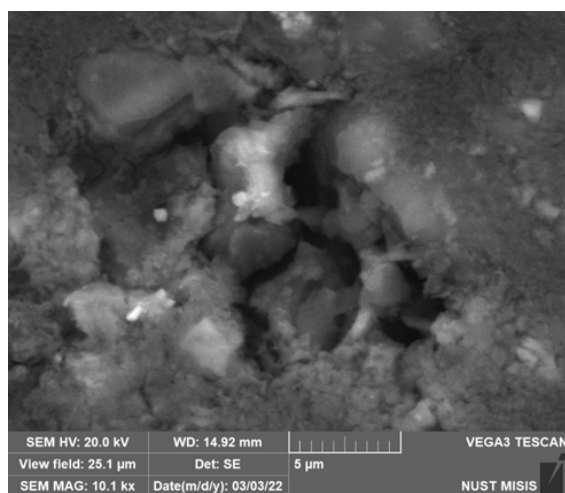
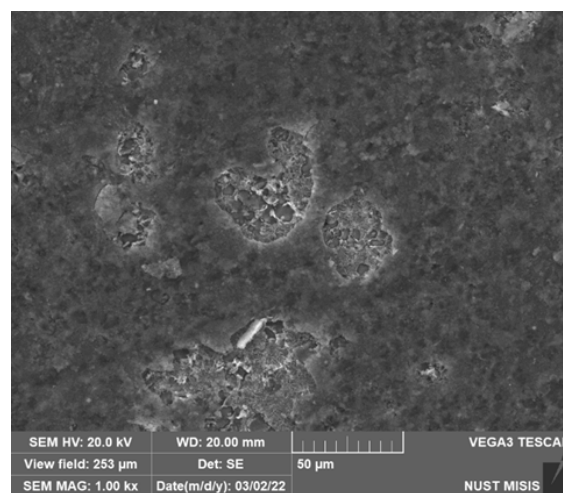


Рисунок 5. Поляризационные кривые, зафиксированные при анодной поляризации, начиная с катодной области, для силуминов АК12М2 (1) и АК12пч (2), находящегося в модельном растворе, контактирующем с воздушной средой, при $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

После выдержки в течение 12 суток силумина АК12М2 в модельном растворе, не подвергнутом процедуре снижения концентрации растворённого кислорода, на его поверхности начали появляться язвы (рис. 6 а). Спустя 60 суток площадь отдельных язв существенно возросла и достигла порядка 2500 мкм^2 (рис.6 б).



а)



б)

Рисунок 6. Приведенные микрофотографии демонстрируют участки сплава АК12М2 с язвами после выдерживания силумина АК12М2 в модельном растворе, содержащем 8,6 мг/л кислорода, при комнатной температуре в течение: 12 суток (а); 60 суток (б)

После аналогичных выдержек образцов из сплава АК12пч в модельном электролите отсутствовали локальные коррозионные поражения на его поверхности. Несомненно, что язвенные поражения на сплаве АК12М2 обусловлены большим в нем количеством

интерметаллидов. Следовательно, сплав АК12М2, из которого отливают радиаторы отопления, является менее коррозионностойким, чем сплава АК12пч, в модельном электролите. На поляризационной кривой, полученной при 90 °С, для силумина АК12М2, помещённого в слабощелочной электролит с $C_{O_2}^p = 1,8$ мг/л, отчётливо наблюдается активно-пассивный переход (рис. 7, кривая 1). Напротив, электрохимическое поведение этого сплава в модельном растворе при идентичных внешних условиях показывает «активное» растворение (рис. 7, кривая 2). Однако незначительный сдвиг потенциала к положительным значениям приводит к появлению локальных нарушений (питтинго (рис.7, кривая 1). Питтинговая коррозия, как правило, проявляется при нахождении металлических материалов в пассивном состоянии.

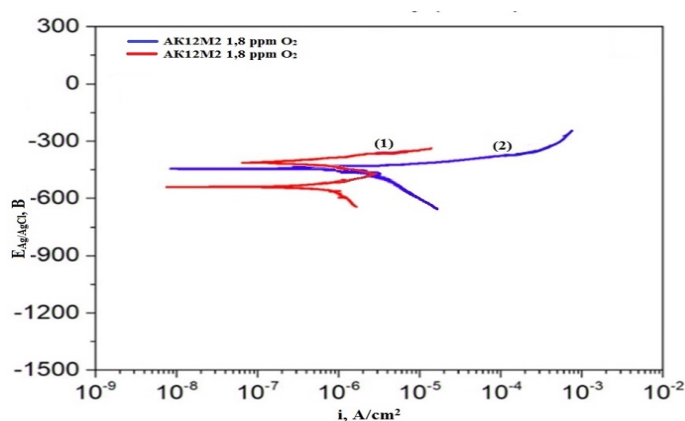


Рисунок 7. Поляризационные кривые, полученные при анодной поляризации, начиная с катодной области, для силумина АК12М2, находящегося в слабощелочном (1) и модельном (2) растворах, контактирующих с воздушной средой, при температуре 90 ± 2 °С.

Предположительно, при сравнительно невысоких значениях стационарного потенциала (примерно 510 мВ) силумина, находящегося в слабощелочном электролите, и существенном его сдвиге в положительном направлении (примерно на +250 мВ) (рис. 7), ионы OH^- способны инициировать возникновение питтингов ввиду значительной электрической напряжённости поля. Согласно исследованию Синявского В.С. и коллег, «одноатомные анионы, включая ион OH^- , способны спровоцировать развитие питтинговой коррозии в алюминиевых сплавах. Значения потенциалов, при которых возникают питтинги, зависят от толщины пассивных слоёв, точнее от толщины дефектных участков этих слоев, природы и концентрации анионов, а также от электродного потенциала, что связано с интенсивностью электрического поля». При дальнейшем повышении потенциала

или продолжительной выдержке в слабощелочных электролитах местные дефекты пассивного слоя преобразуются в язвы, следуя похожему механизму, характерному для развития питтинговой коррозии большинства металлических материалов. Таким образом, после 90 суток выдержки в слабощелочном растворе с содержанием кислорода 1,8 мг/л (при температуре 90 ± 2 °C) образованные язвы обладают значительной площадью — наибольшая площадь язв доходит до 3300 мкм². Тем не менее, их размеры значительно уступают размерам язв, возникающих в модельном растворе при тех же условиях - наибольшая площадь язв достигает приблизительно 6500 мкм². Сульфат алюминия, образующийся в язвах:

$Al + mH_2O \rightarrow Al^{+3} \cdot mH_2O + 3e$, $2Al^{+3} \cdot mH_2O + 3SO_4^{2-} \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + mH_2O$, влияет на их размеры. Происходит гидролиз сульфата алюминия в язвах: $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ + 3SO_4^{2-}$. Гидролиз сульфата алюминия приводит к дополнительному снижению pH электролита в язвах, способствуя увеличению скорости их расширения и углублению. Таким образом, высокое содержание интерметаллических частиц и присутствие сульфата алюминия усиливают интенсивность локального (язвенного) типа коррозии в сплаве АК12М2, что может стать причиной потери герметичности изделий из данного сплава. Важно отметить, что кроме язвенной коррозии, на поверхности сплава в слабощелочных и модельных электролитах формируется тёмно-серая пленка.

Глава 10 При проведении опытов с выдерживанием сплава АК12М2 в слабощелочных растворах (pH 8,3 и 9,5) всегда появляются темно-серые плёнки. Толщина этих плёнок, как показали данные микрорентгеноспектрального анализа значительно возрастает при снижении $C_{O_2}^p$ в растворе. Так, при различных концентрациях растворённого кислорода: 1) 1,8 мг/л: максимальные толщины плёнок составляют не более 2 мкм; 2) 0,06 мг/л: толщина плёнки достигает 2,5 мкм при pH 8,3 и примерно 4 мкм при pH 9,5; 3) практически полное его отсутствие: толщина плёнки стабильно составляет более 70 мкм (рис. 8).

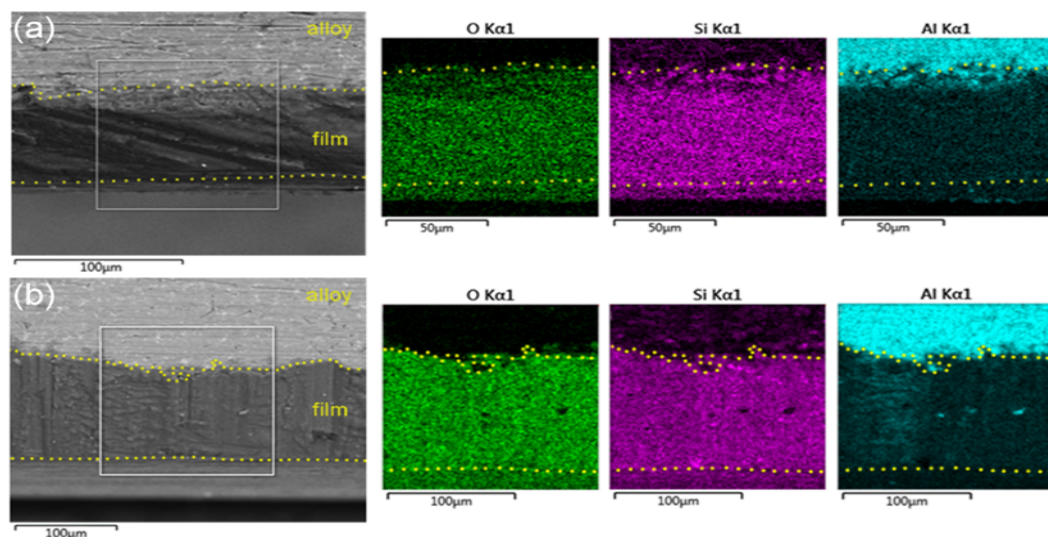


Рисунок 8. Микрофотографии поперечных сечений образцов из силумина АК12М2 и карты распределения элементов после их выдержки в модельных растворах (а – pH 8,3; б – pH 9,5), при $C_{O_2}^p \rightarrow 0$; 90 °С.

При больших концентрациях щелочи ($pH \geq 11$) растворение алюминия протекает при его нахождении в псевдопассивном состоянии. Последнее, вероятно, обусловлено быстрым (практически мгновенным) образованием пленки из псевдобимита ($AlOOH$) на поверхности алюминия и медленным ее химическим растворением. Последняя реакция контролирует скорость коррозии алюминия и, вероятно, его растворения из силумина.

Контролирует скорость растворения алюминия из сплава химическое растворение внутреннего слоя псевдопассивной пленки, находящейся под темно-серым внешним ее слоем. Электрохимическое восстановление такой пленки протекает с очень высокой скоростью. Действительно, с увеличением концентрации NaOH в водном растворе значительно увеличивается плотность анодного тока вследствие быстрого растворения внутреннего слоя псевдопассивной пленки, находящейся на сплаве и, как следствие, возрастает скорость ее восстановления – значительно увеличивается анодная плотность тока. Следовательно, толщина темно-серой пленки растет вследствие растворения внутреннего слоя (вероятно, состоящего из псевдобимита) псевдопассивной пленки, сформированной на алюминии в сплаве. Пленки проникают внутрь сплава АК12М2. Подобная высокая скорость химического растворения внутреннего слоя псевдопассивной пленки, сопровождаемая практически мгновенным электрохимическим восстановлением до исходной толщины, наблюдается как при коррозии ряда металлов (например, W, Mo, Ta, Nb, Zn, Cd), так и в процессах химического и электрохимического полирования металлических материалов. При этом величина анодного тока оказывается весьма

значительной.

Глава 11. Сотрудниками кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защита металлов НИТУ МИСИС введено понятие базиса язвенностойкости по аналогии с основным базисом питтингостойкости. Базис язвенностойкости – разница между потенциалом нарушения сплошности пленки (вероятно ее внутреннего слоя) в слабых ее местах и потенциалом свободной коррозии ($\Delta\phi$). Чем больше базис язвенностойкости, тем больше длительность или отсутствие образования травильных ямок и впоследствии язв на сплаве. Вероятно, появление язв с увеличением длительности выдержки сплава АК12М2 в слабощелочных модельных растворах может реализоваться только при небольших значениях базиса язвенностойкости. Действительно, с уменьшением концентрации растворенного кислорода в растворах с pH 8,3 и 9,5 увеличиваются значения базиса язвенностойкости: $\Delta\phi = 0$ мВ при 1,8 мг/л кислорода; $\Delta\phi = 710$ мВ (pH 8,3), 700 мВ (pH 9,5) при 0,06 мг/л кислорода; $\Delta\phi = 1240$ мВ (pH 8,3), 1340 (pH 9,5) мВ в обескислороженных растворах (рис. 7, 9).

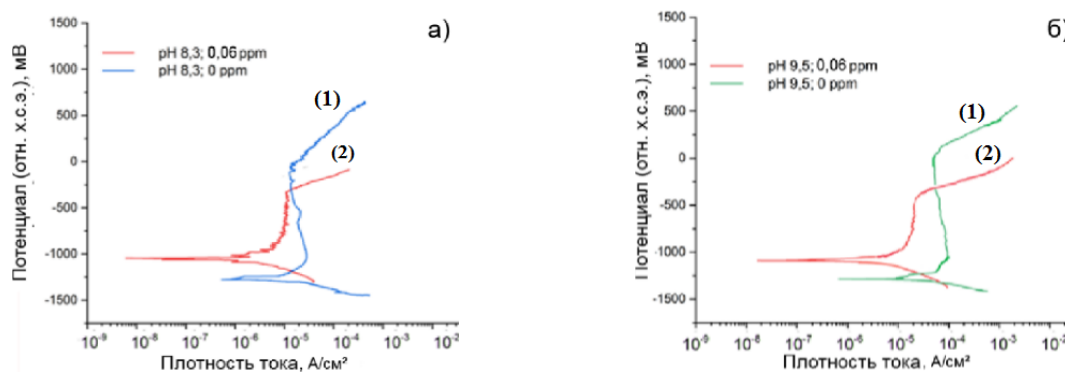


Рисунок 9. Поляризационные кривые, зафиксированные при анодной поляризации, из катодной области, для силумина АК12М2, находящегося в модельном растворе при $\text{Co}_2 = 0$ (1), $\text{Co}_2 = 0,06$ (2) и 90 ± 2 °C; pH: а) - 8,3; б) - 9,5.

При выдержке сплава АК12М2, когда отсутствовал базис язвенностойкости ($\Delta\phi = 0$ мВ), на его поверхности образовались язвенные поражения. При значительно больших значениях этих базисов ($\Delta\phi \geq 700$ мВ) отсутствовали язвы на сплаве АК12М2. Для оценки возможности появления язв, используя ускоренные электрохимические испытания, без длительной выдержки сплава АК12М2 в модельном растворе были сняты анодные поляризационные кривые при 0,12 мг/л растворенного кислорода в этом электролите. Базис язвенностойкости ($\Delta\phi = 545$ мВ) меньше такового при концентрации растворенного в электролите кислорода 0,06 мг/л ($\Delta\phi = 710$ мВ) при прочих одинаковых условиях эксперимента (рис. 10).

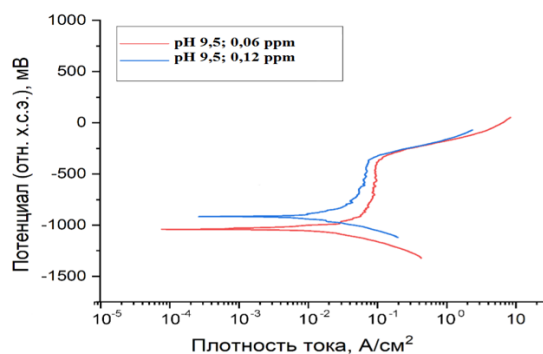


Рисунок 10. Поляризационные кривые, зафиксированные при анодной поляризации из катодной области для силумина АК12М2, находящегося в модельном растворе с различной концентрацией растворенного в нем кислорода; 90 ± 2 °C

После выдержки силумина АК12М2 в модельном растворе с концентрацией растворённого кислорода 0,12 мг/л, pH = 9,5 и температурой 90 °C в течение 20 суток на его поверхности появились очаги язвенной коррозии. Данный факт подтверждает возможность определения вероятности образования язв на данном сплаве с использованием электрохимического метода оценки по критериям язвенностойкости при испытании в модельных и слабощелочных электролитах при различных условиях внешней среды.

Нельзя считать, что единственным механизмом образования язв на силумине АК12М2 является растворение интерметаллидов вследствие их субмикроэлектрохимической гетерогенности, что приводит к образованию ямок на поверхности силумина. При этом образуются эффективные катоды (Cu, Fe), которые интенсифицируют процесс их трансформации в язвы (рис. 12, табл. 3).

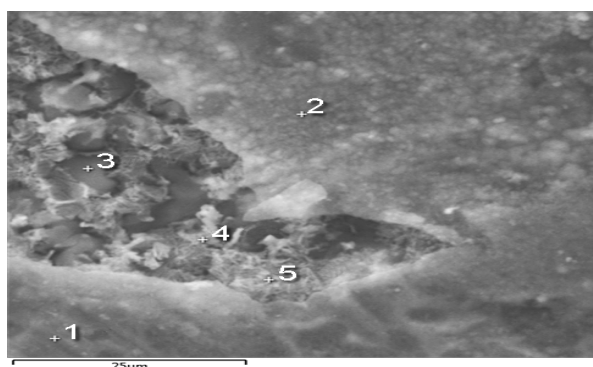


Рисунок 11. Микрофотография участка поверхности сплава АК12М2 с язвой после его выдержки (3 месяца) в слабощелочном электролите (pH 9,5) при $1,8$ мг/л при 90 °C

Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа язвенного поражения и окружающих его участков, сформировавшегося в модельном растворе с содержанием растворённого кислорода 1,8 мг/л при температуре 90 °С.

Номер Спектра	Si	O	Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg
1	15,6	18,7	60,4	2,8	2,1	-	0,4	-
2	49,3	27,0	16,4	2,0	2,6	1,9	0,5	0,3
3	7,9	10,1	80,0	-	1,3	0,7	-	-
4	47,0	15,9	27,0	0,6	7,9	1,6	-	-
5	47,6	16,5	22,8	1,9	9,3	1,5	0,4	-
Примечание	Проанализированы точки, отмеченные на рисунке 12, и приведено процентное содержание элементов (% масс.).							

Возможен и другой не менее вероятный механизм образования язв. Интерметаллиды являются инородными телами в матрице силумина. Температурный коэффициент линейного расширения большинства интерметаллидов меньше, чем матрицы сплава АК12М. Происходит образование анодной зоны вокруг интерметаллидов вследствие повышения растягивающих напряжений в области, прилегающей к интерметаллидам, как и вокруг неметаллических включений в сталях. Вследствие ее растворения происходит выпадение интерметаллидов из силумина. Последнее обуславливает появление язв. Даже, если ряд интерметаллидов не является катодами, то матрица силумина берет на себя катодные функции. Дальнейший их интенсивный рост протекает вследствие гидролиза катионов Al^{3+} и сульфата алюминия, приводящих к кислой среде в язвах. Следует учитывать, что при больших содержаниях кислорода (0,12–1,8 мг/л) и 90 °С в модельных растворах гидролиз сульфата алюминия в язвах несколько ускоряет их расширение. При длительном функционировании радиаторов отопления в таких условиях могут реализовываться свищи - сквозные коррозионные поражения. Вероятно, уменьшение концентрации растворенного кислорода в модельных растворах приблизительно до 0,06 мг/л приводит к низким скоростям: а) протекания растворения интерметаллидов; б) к растворению анодных зон, образующихся вокруг интерметаллидов, и к их вытравливанию. При больших $C_{O_2}^p$ в электролите эти процессы первоначально приводят к образованию ямок, а затем происходит их трансформация в язвы. Кроме того, незначительное предпочтительное растворение алюминия из силумина АК12М2 в модельных растворах указывает на необходимость поддержания его концентрации в электролите около 0,06 мг/л. Однако нередко случаи нарушения герметичности систем отопления. В связи с этим необходимо на внутреннюю поверхность радиаторов отопления нанести антикоррозионное

покрытие. Учитывая высокую производительность получения секции радиаторов отопления (менее 35 сек.) скорость получения плазменно – электролитических (ПЭ) покрытий на их внутренней поверхности должна быть очень высокой.

Глава 12. При проведении плазменно электролитической обработки (ПЭО) силумина АК12М2 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, относительно большая длительность (5 мин. 40 сек.) до загорания интенсивных микроразрядов, а для получения ПЭ покрытий толщиной около 40 мкм длительность - 10 мин. 40 сек. Вместе с тем введение небольших концентраций активатора (0,5; 1,0; 2,0 г/л NH_4F) в водный раствор, содержащий 280 г/л ТЖС, значительно сокращает инкубационный период до 2 мин. 25 сек; 2 мин; 1 мин.35 сек. соответственно и позволяет при небольшой длительности (5 мин. 20 сек; 5 мин; 4 мин. 40 сек. соответственно) получать ПЭ покрытия толщиной приблизительно 40 мкм при заданной плотности переменного тока 8 А/дм². Высказано предположение, что происходит изменение структуры полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^m$ - увеличение числа анионов (n) в составе полианионов. В большей степени оказало влияние на увеличение n введение небольших концентраций фторида аммония (до 2 г/л). Большие размеры полианионов приводят к быстрому закрытию поверхности сплава АК12М2 аморфным диоксидом кремния вследствие пламенно – термического их преобразования до этого оксида и протекания электролиза [118]: $2ne \leftarrow n[\text{Si}_x\text{O}_y]^m \rightarrow nx\text{SiO}_2 + n(y - x)/2 \text{O}_2$. Получить более толстые покрытия, чем приблизительно 40 мкм, невозможно - при длительности проведения процесса ПЭО приблизительно 7 мин (0,5 г/л NH_4F); 6 мин. (1,0 г/л NH_4F) и 5 мин. 50 сек. (2,0 г/л NH_4F) соответственно происходит переход процессов ПЭО в дуговой режим. На это указывают не только образование белых наростов на покрытиях, но и значительное уменьшение анодного напряжения. Следовательно, при проведении процессов ПЭО необходимо следить за анодным напряжением. При повышении значения амплитудного анодного напряжения более 410 В необходимо останавливать процесс ПЭО. Следует отметить, что и при увеличении концентрации NH_4F более 2 г/л или при плотности тока более 8 А/дм² проведение процесса ПЭО до толщины покрытия приблизительно 40 мкм также невозможно – происходит быстрый его переход в дуговой режим. Невозможно получить антикоррозионные покрытия на сплаве АК12М2 и при одновременном введении щелочи (NaOH) более 2 г/л и фторида аммония (NH_4F). ПЭ покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, полученные с пропусканием переменного тока между электродами в базовом растворе с введенными с различными оптимальными концентрациями активатора, имеют относительно высокую адгезию к металлической основе (14 ± 2 Мпа) и антикоррозионную способность. Высокая антикоррозионная способность ПЭ покрытия, толщина которого приблизительно 40 мкм, указывает на наличие в нем очень тонких

сквозных пор, вероятно, нанопор, которые закрываются при выдержке в коррозионной среде ($\text{pH } 9,5$; $C_{\text{O}_2}^p = 1,8$) вторичными продуктами коррозии, типа $\text{Al}(\text{OH})_3$ – после выдержки в течение 3 месяцев отсутствовали следы коррозии на поверхности покрытия, а электролит оставался прозрачным.

Выводы

1. Установлено, что, согласно результатам термодинамического расчета проведенного в программе JMatPro, в эвтектическом сплаве АК12 пч содержатся стабильные фазы $\alpha\text{-Al}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})\text{Si}$ и $\beta\text{-Al}_3\text{FeSi}$, а в сплаве АК12М2 кроме этих фаз присутствуют: Al_3Ti , $\gamma\text{-Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, Al_3Ni_2 и $\text{Q-Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$. Корректность термодинамического расчета подтвердили данные микрорентгеноспектрального анализа, указывающие на наличие стабильных фаз, имеющих относительно высокие концентрации и размеры.

2. Показано при помощи термодинамического расчета, что образование метастабильных фаз, имеющих небольшие размеры, может происходить при старении только в сплаве АК12М2. При этом образуются следующие фазы: $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$, $\eta\text{-MgZn}_2$, T-AlCuMgZn , Mg_2Si , $\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$, $\text{S}'\text{-Al}_2\text{CuMg}$, $\eta'\text{-MgZn}_2$, $\text{T}'\text{-AlCuMgZn}$, $\beta'\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{B}'\text{-Mg}_2\text{Si}$, $\beta''\text{-Mg}_2\text{Si}$, $\text{Q}'\text{-Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$.

3. Показано, что коррозионная стойкость силумина АК12пч выше, чем силумина АК12М2 в слабощелочном модельном электролите.

4. Установлено, что при 90°C как при концентрациях растворенного кислорода 0,12; 0,06 мг/л, так и в обескислороженных слабощелочных модельных электролитах коррозия сплава АК12М2 протекает при его нахождении в псевдопассивном состоянии. При этом происходит предпочтительное растворение алюминия с образованием композиционной пленки в основном из кремния и соединений, содержащих этот элемент.

5. Доказано, что с уменьшением концентрации растворенного кислорода увеличивается скорость образования темно – серой композиционной пленки на сплаве АК12М2.

6. Выявлено, что с увеличением длительности выдержки сплава АК12М2 в слабощелочных электролитах при 90°C и концентрациях растворенного кислорода 1,8; 0,12 мг/л, кроме вытравливания алюминия из сплава, протекает язвенная коррозия.

7. Установлено, что при концентрации растворенного кислорода в слабощелочных модельных растворах меньше или равной 0,06 мг/л не реализуется язвенная коррозия сплава АК12М2 при его выдержке в этих электролитах в течение 3 месяцев.

8. Показано, что чем меньше разница между потенциалом нарушения пассивного или псевдопассивного состояния сплава АК12М2 и его стационарным потенциалом, тем больше вероятность образования язв.

9. Доказано, что для безаварийного длительного функционирования радиаторов отопления оптимальная концентрация растворенного кислорода в слабощелочных электролитах должна находиться вблизи 0,06 мг/л. При этой концентрации кислорода в слабощелочных электролитах предпочтительное растворение алюминия происходит с очень малой скоростью и низкая вероятность образования язв в сплаве АК12М2.

10. Разработан технологический режим, позволяющий с высокой производительностью процесса ПЭО получать антикоррозионные покрытия на силумине АК12М2 с низкими энергозатратами. В его основе введение небольших концентраций (0,5–2 г/л) NH_4F в водный раствор, содержащий 280 г/л ТЖС. Данное ПЭО покрытие на внутренней поверхности радиаторов отопления необходимо, если существует вероятность нарушения их герметичности.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Монахова Е. П., Ракоч А. Г., Лобач А. А., Катенда Д. П., Аль-Хабиб К. М. Влияние фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч на коррозионное и электрохимическое поведение в слабощелочном водном растворе. Часть 1. Термодинамический расчет фазового состава силуминов, Цветные металлы, 2024. № 1. С.65-69.

2. Ракоч А. Г., Лобач А. А., Монахова Е. П., Катенда Д. П. Влияние фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч на коррозионное и электрохимическое поведение в слабощелочном водном растворе. Часть 2. Электрохимические и коррозионные испытания силуминов при различных внешних условиях в слабощелочном водном растворе, Цветные металлы, 2024. № 2. С.47-52.

3. A.G. Rakoch, A.A. Lobach, E.P. Monakhova, D.P. Catenda, M.V. Zheleznyi. The influence of dissolved oxygen concentration on the corrosion behavior of AK12M2 alloy in solutions simulating the operating conditions of heating radiators. Results in Engineering, 2025, in press.

4. Катенда Д.П., Монахова Е.П. «Влияние фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч на коррозионное и электрохимическое поведение в слабощелочном водном растворе», Сборник тезисов докладов XVIII конференции молодых ученых, аспирантов и

студентов ИФХЭ РАН, г. Москва, 4-8 декабря 2023, с. 105-106.

5. Катенда Д.П., Монахова Е.П. «Коррозионное и электрохимическое поведение сплава АК12М2 в слабощелочном растворе» Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2024, 12–26 апреля 2024, с. 1039.

6. Катенда Д.П., Ракоч А.Г., Монахова Е.П. «Влияние концентрации растворенного кислорода в слабощелочных растворах на коррозионное поведение сплава АК12М2», III международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», тезисы докладов III Международной конференции памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова, 26–27 ноября 2024 г., Москва, с. 91.