

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
имени А.Н. ФРУМКИНА РАН

На правах рукописи

БУЛГАКОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ
НА ОКСИДИРОВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

специальность 05.17.03 - «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор

Кузнецов Юрий Игоревич

Официальные
оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Вигдорович Владимир Ильич
(Тамбовский государственный технический
университет)

Кандидат химических наук

Олейник Сергей Валентинович
(Учреждение Российской Академии Наук Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина РАН)

Ведущая организация: Удмуртский Государственный Университет

Защита состоится «___» _____ 2011 г. в ___ часов на заседании
диссертационного совета ВАК Д.002.259.01 в конференц-зале Учреждения
Российской Академии Наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН
(Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН).

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.002.259.01
кандидат химических наук

Т.Р. Асламазова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Оксидные плёнки, образованные на железе и низкоуглеродистых сталях в атмосферных условиях в силу своей незначительной толщины (δ) и дефектности слабо защищают металл от коррозии. Во влажной атмосфере оксидная плёнка превращается в пористую и неравномерную по своей структуре ржавчину, как правило, не обладающую хорошей адгезией к поверхности металла и впитывающую влагу воздуха, кислые газы и соли, что способствует дальнейшему разрушению материала.

Однако при определённых условиях на поверхности железа и низкоуглеродистой стали может образоваться защитная оксидная плёнка, преимущественно состоящая из магнетита Fe_3O_4 . Процесс получения магнетитного покрытия (МП) в специальных растворах или парогазовой среде при повышенных температурах получил название – *оксидирование*. Оно давно применяется в декоративных целях и для защиты стали от атмосферной коррозии в относительно мягких условиях влажной атмосферы (при отсутствии осадков и интенсивной конденсации влаги). Крупные недостатки известного метода щелочного воронения сталей, как с экономической, так и с экологической точки зрения (высокие энергопотребление, концентрации реагентов и pH конвертирующего раствора, температура процесса $t = 130-160^\circ C$), стимулировали попытки его замены. При этом новый метод получения декоративно-защитного покрытия должен проводиться при более низких температурах, а в идеале – при комнатной.

Вместе с тем, формирование МП может проходить при $t = 95 \div 98^\circ C$ в растворах нитрата аммония, имеющего 3-ий класс опасности. К сожалению, понижение температуры такого раствора даже до $t = 90^\circ C$ не позволяет получать качественные МП. В связи с этим остается актуальным вопрос снижения температуры оксидирования низкоуглеродистых сталей. Можно надеяться, что введение в растворы нитрата аммония специальных технологических добавок на основе нитратов различных металлов позволит не только уменьшить температуру процесса, но и получить новые покрытия с повышенными защитными свойствами.

Цель работы.

Выявление особенностей влияния катионного состава нитратных растворов при оксидировании в них низкоуглеродистой стали на защитные свойства МП и модифицирование оксидирующего состава, позволяющее снизить температуру процесса без существенного уменьшения коррозионной стойкости оксидированной стали.

Научная новизна:

1. Выявлены особенности влияния добавок катионов Al^{3+} и Zn^{2+} на оксидирование низкоуглеродистой стали в нитратных растворах и вызываемого ими повышения защитных свойств МП.

2. Впервые установлено, что при оксидировании низкоуглеродистой стали в нитратных растворах добавка катионов металла с малым ионным радиусом (Li^+ , Al^{3+}) позволяет сформировать защитное МП при температуре $70^{\circ}C$.

3. Показано, что повышение защитных свойств МП, получаемых при низкотемпературном оксидировании ($70-80^{\circ}C$) низкоуглеродистой стали в слабокислых нитратных растворах можно обеспечить при использовании комбинаций катионов различных металлов (Al^{3+} , Zn^{2+} , Li^+ , K^+).

4. Обнаружено, что адсорбция эффективного ингибитора коррозии сталей – олеата натрия на низкоуглеродистой стали протекает по меньшей мере не хуже при наличии на ней МП, чем на той же стали без предварительного оксидирования.

Практическая значимость.

1. Разработаны новые оксидирующие составы на основе нитрата аммония, позволяющие снизить температуру получения МП на низкоуглеродистой стали до $70^{\circ}C$ без существенного уменьшения их защитных свойств.

2. Впервые предложен способ получения МП, способный обеспечить защиту (до 3 месяцев) низкоуглеродистой стали не только при высокой влажности воздуха, периодической конденсации влаги, но и имитации атмосферных осадков. Высокая коррозионная стойкость стали с МП достигается его пропиткой водным пассивирующим раствором ИФХАН-39В.

Положения, выносимые на защиту:

- в процессе оксидирования стали в растворе нитрата аммония с добавками катионов других нитратов (Al^{3+} , Zn^{2+} , Li^+) в условиях подщелачивания приповерхностного слоя происходит формирование труднорастворимых соединений;
- образующиеся в процессе оксидирования труднорастворимые соединения уменьшают дефектность МП за счёт соосаждения с магнетитом;
- наиболее коррозионно-стойкие покрытия формируются при использовании катионов металлов с малыми радиусами;
- использование катионов металлов с малыми радиусами позволило снизить температуру оксидирования стали до 70°C без существенного снижения защитных и декоративных свойств МП;
- алюминий, цинк и литий внедряются в структуру обращенной шпинели магнетита;
- большие добавки нитрата цинка ($> 0,50$ г/л) практически подавляют оксидирование стали;
- пропитка МП пассивирующими составами существенно увеличивает время защиты стали от атмосферной коррозии в условиях имитации атмосферных осадков;
- защитные свойства различных МП и адсорбцию органических соединений на их поверхности можно оценить методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-IV (Воронеж, 2008) и ФАГРАН-V (Воронеж, 2010), Европейском конгрессе по коррозии «EUROCORR-2010» (Москва, Россия, 2010), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях и 5 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и оглавления. Объем диссертации составляет 136 страниц, включая 46 рисунков, 15 таблиц, 194 ссылок на литературу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель работы, её научная новизна и практическая ценность.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены механизмы формирования защитных МП на низкоуглеродистой стали в различных средах и показаны пути улучшения свойств этих покрытий и технологии получения. Рассмотрены особенности применения метода электрохимического импеданса для оценки свойств конверсионных покрытий. На основе анализа литературных данных определены задачи исследования.

Во второй главе описаны использованные вещества, материалы, оборудование, экспериментальные методики.

В третьей главе рассмотрено химическое оксидирование низкоуглеродистых сталей в нитратных растворах различного катионного состава. Приводятся и обсуждаются данные по кинетике образования МП при различных температурах.

В кипящем растворе 25 г/л NH_4NO_3 за 40 мин низкоуглеродистая сталь покрывается магнетитом, но толщина его плёнки $\delta < 1,0$ мкм. В растворе нитрата аммония, содержащем добавки алюминия, с общей концентрацией смеси 25 г/л δ может быть увеличена в 3÷4 раза в зависимости от продолжительности оксидирования, а потенциал (E) устанавливается на 0,10 В положительнее, чем в растворе NH_4NO_3 той же концентрации, что свидетельствует о лучших защитных свойствах МП (Рис.1).

При этом наблюдается увеличение скорости процесса, особенно заметное в первые 10-12 мин после погружения образца в раствор. Уже примерно через 5 мин δ МП достигает в нём величины, максимальной для раствора 25 г/л NH_4NO_3 . Это может быть связано с осаждением на поверхности стали труднорастворимых соединений алюминия, частично блокирующих центры образования МП, что стимулирует формирование больших кристаллов магнетита, и, следовательно, более

толстых МП. Действительно, по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) уже через 1 мин оксидирования формируется покрытие, содержащее до 2.4% алюминия (Рис. 2). Его концентрация увеличивается за 10 мин до 20%, после чего практически не меняется. Это согласуется со скоростью изменения E (Рис.1б) и показывает, что накопление алюминия способствует формированию толстого покрытия и увеличивает его коррозионную стойкость. Практически одинаковое содержание в покрытии железа и алюминия позволяет предположить, что в процессе оксидирования возможно формирование нестехиометрического соединения типа шпинели.

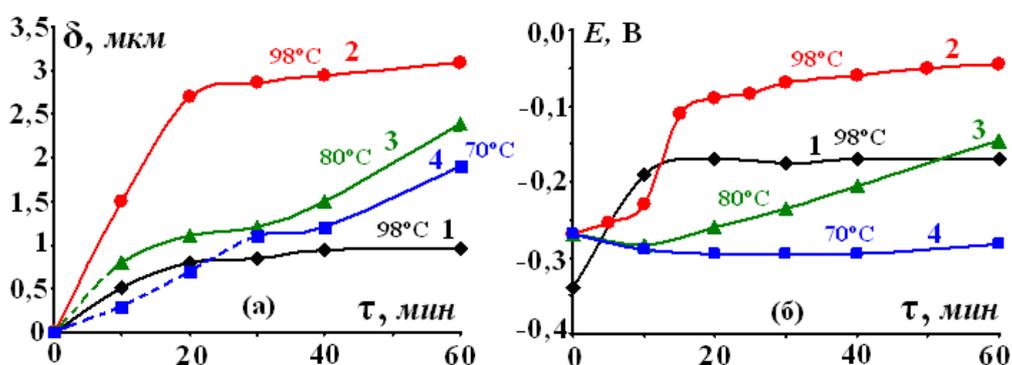


Рис.1. Зависимость толщины МП (а) и потенциала свободной коррозии (б) Ст3 от времени оксидирования при различных температурах в растворах: 25 г/л NH_4NO_3 (1); 25 г/л $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ – (2, 3, 4).

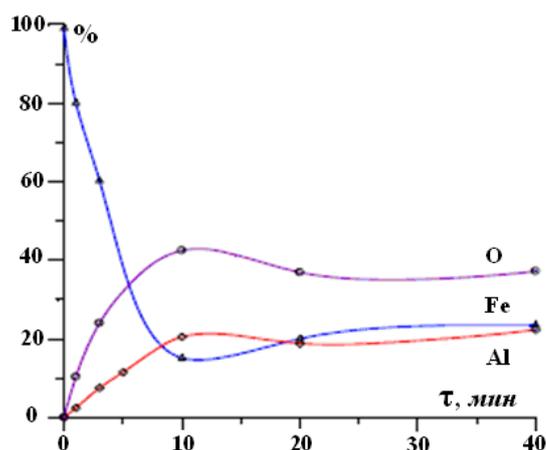


Рис. 2. Изменение концентрации элементов в МП от продолжительности оксидирования Ст3 в растворе 25 г/л $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ при 98°C.

Скорость коррозии стали, оксидированной в растворе нитратов алюминия и аммония ниже, чем при использовании только нитрата аммония. Испытания проводили в «мягкой» воде [30 мг/л NaCl + 70 мг/л Na_2SO_4 , pH 7.40, 60°C, 6 часов] (Табл. 1). При этом МП, сформированное в растворе 25 г/л $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3]$, не

только обладает наилучшими защитными свойствами, но и имеет глубокий чёрный цвет.

Другим преимуществом данного состава является возможность сокращения продолжительности процесса до 15 - 20 мин при 98°C или снижения температуры оксидирования, хотя формирование МП в этом случае имеет свои особенности. Так, при $t = 80^\circ\text{C}$ в первые 10 мин после погружения образца E стали незначительно уменьшается, что свидетельствует об активации анодного процесса. МП в этом промежутке времени не образуется. Из-за наличия такого индукционного периода за 40-минутное оксидирование в Al-содержащем растворе при $t = 80^\circ\text{C}$ образуется МП с $\delta \approx 1,5$ мкм, но через 60 мин оно утолщается ($\delta \approx 2,4$ мкм).

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний в «мягкой» воде (60°C, 6 ч, pH 7.40) Ст3 с МП, полученным в разных ваннах оксидирования.

Оксидирующий состав	pH	τ , мин	t , °C	δ , мкм	K , г/м ² сут
без оксидирования	-	40	-	-	150
25 г/л NH ₄ NO ₃	5.5		98	0,94	120
25 г/л [NH ₄ NO ₃ + Al(NO ₃) ₃]	3.5		80	1,5	70
			70	1,15	105
		90	3	90	

Существенно, что изменение E за 40 мин составляет +0,06 В, хотя и остается меньше, чем в случае оксидирования при $t = 98^\circ\text{C}$. Эта тенденция роста МП показывает, что с увеличением продолжительности оксидирования можно получить и более толстые МП. Такая же картина наблюдается при оксидировании стали в растворе нитратов алюминия и аммония при $t = 70^\circ\text{C}$, но индукционный период образования сплошного МП составляет около 30 мин, а E в течение процесса оксидирования практически не меняется. Хотя за 40 мин в этих условиях формируется МП почти такой же δ , как и при $t = 80^\circ\text{C}$, видно, что скорость роста покрытия уменьшается с понижением температуры. Вместе с тем, увеличение времени оксидирования до 90 мин повышает δ до 3,0 мкм. Это заслуживает внимания, учитывая, что длительное оксидирование стали в растворе нитрата аммония даже при $t = 98^\circ\text{C}$ по крайней мере не утолщает и не улучшает свойства

МП, а при $t = 70^{\circ}\text{C}$ в нём не удалось получить МП удовлетворительного качества из-за его плохой адгезии к стальной поверхности: оно практически всё удаляется при промывке образцов после оксидирования. При оксидировании стали в растворе, содержащем нитрат алюминия, при $t = 80^{\circ}\text{C}$ защитные свойства МП в горячей «мягкой» воде практически не падают, хотя МП утончается в 2 раза (Табл. 1). Напротив, для МП, сформированных за те же 40 мин при $t = 70^{\circ}\text{C}$ они заметно уменьшаются, хотя и не уступают полученным в оксидирующем растворе 25 г/л NH_4NO_3 при $t = 98^{\circ}\text{C}$.

В отличие от соли алюминия нитрат цинка уменьшает δ МП, причем это происходит тем сильнее, чем выше его концентрация (Табл. 2). При концентрации нитрата цинка $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} > 500$ мг/л формирование МП прекращается. При малых $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 25 \div 50$ мг/л E растет быстрее, чем в фоновом электролите и выходит на плато уже через 15 мин, что говорит об окончании процесса роста покрытия. Скорость коррозии образцов, оксидированных при $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 25 \dots 150$ мг/л, снижается в агрессивной воде более, чем на 25 %.

$C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$, мг/л	δ , мкм	K , г/м ² ·сут
-	0,94	120
25	0,9	93
50	0,87	90
100	0,84	93
150	0,63	92
200	0,59	104
300	0,52	-
500	0,39	-
650	Не оксидируется	

Таблица 2. Толщина (40 мин, 98°C) и скорость коррозии в горячей «мягкой» воде (6 ч, 60°C , pH 7.40) Ст3 с МП, сформированном в растворе 25 г/л NH_4NO_3 с добавками нитрата цинка (pH 5.20).

Однако при бóльших $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ ингибирующее действие нитрата цинка препятствует росту МП, его δ заметно снижается, а E стали увеличивается гораздо медленнее.

При $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \geq 500$ мг/л покрытие не образуется. Испытания во влажной атмосфере при ежесуточной конденсации влаги на образцах показывают, что при $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 25 \div 100$ мг/л оксидированная сталь обладает лучшей устойчивостью

против коррозии, особенно после пассивационной обработки водным раствором ИФХАН-39А. Первые признаки коррозии на образцах, полученных в фоновом растворе нитрата аммония, появились через 20 сут, а на образцах с МП, полученном при добавлении 50 мг/л нитрата цинка – через 40 сут. Наилучшая защита наблюдается при $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 100$ мг/л: первые коррозионные поражения на образцах появились только через 60 сут. По данным РСМА цинк входит в состав МП, причём его содержание в нём возрастает с увеличением концентрации добавки. Так, при $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 25$ мг/л содержание цинка в покрытии равно 6,7, а при 150 мг/л – 19,1 вес. %. Методом рентгеноспектрального анализа (РСА) установлено, что при оксидировании стали в растворе, содержащем нитрат цинка, происходит формирование железо-цинковой шпинели ZnFe_2O_4 (Рис. 3). При малых $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ цинковая шпинель может уменьшать дефектность за счёт закупорки пор в МП.

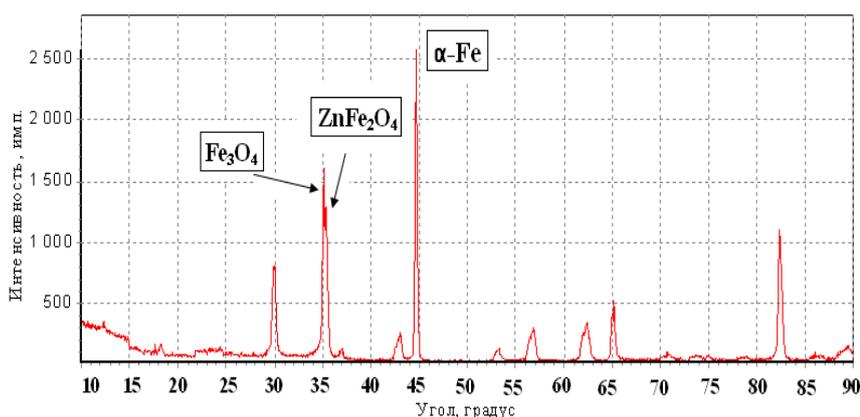


Рис.3. Диаграмма РСА стали с МП, полученным в растворе 25 г/л NH_4NO_3 с добавкой 0,65 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Как известно из литературных данных, при оксидировании в растворе нитрата аммония с добавками солей различных металлов существенное влияние на защитные свойства и δ покрытия оказывает ионный радиус катиона. Если он меньше, чем радиус Fe^{2+} , то катион легко внедряется в структуру МП, мало искажая кристаллическую решетку магнетита. Это способствует уменьшению дефектности, а, следовательно, повышению коррозионной стойкости покрытия. Из исследованных нами катионов, обладающих малым ионным радиусом, наилучшие результаты по модифицированию МП были получены для Li^+ .

Для $t = 98^\circ\text{C}$ δ МП в присутствии нитрата лития возрастает до 2,70 мкм при $C = 0,10$ г/л (Рис. 4а). Аналогичное влияние этой добавки наблюдается и при снижении

температуры раствора до $t = 70^\circ\text{C}$. Несмотря на общее уменьшение δ МП, она остается выше (при $C \geq 50$ мг/л), чем при проведении оксидирования той же стали в чистом 2,5%-ном растворе NH_4NO_3 при $t = 98^\circ\text{C}$.

При наличии в оксидирующем растворе LiNO_3 , формирование МП происходит гораздо быстрее, и уже через 10 мин его δ составляет 0,64 мкм, в то время как в растворе 25 г/л NH_4NO_3 даже при $t = 98^\circ\text{C}$ она за это время не превышает 0,30 мкм (Рис. 4б).

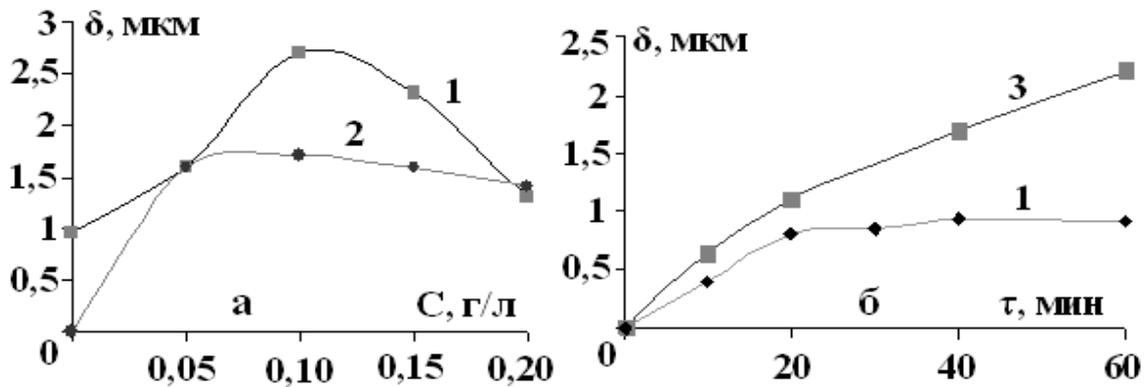


Рис. 4. Зависимость толщины МП на Ст3 от концентрации LiNO_3 при времени оксидирования – 40 мин (а) и продолжительности оксидирования (б) в растворе 25 г/л NH_4NO_3 при $t = 98$ (1) и 70°C (2). Кривая 3 получена в растворе 25 г/л $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,10$ г/л LiNO_3 при $t = 70^\circ\text{C}$.

Результаты коррозионных испытаний в горячей «мягкой» воде показали, что введение в оксидирующий раствор 25 г/л NH_4NO_3 добавок LiNO_3 до 0,20 г/л позволяет не только получить МП хорошего качества при уменьшении температуры процесса до 70°C , но и повысить их защитные свойства. Так, сталь, оксидированная в чистом нитратном растворе, растворяется со скоростью $K = 120$ г/м²сут, а после оксидирования в том же растворе с добавкой 0,05 – 0,20 г/л LiNO_3 , скорость коррозии снижается до $K = 65 \div 80$ г/м²сут. При этом температура раствора оказывает слабое влияние на защитную способность МП, хотя величина K для стальных образцов с МП, полученным при $t = 98^\circ\text{C}$ немного ниже и не превышает 70 г/м²сут. Это происходит за счёт внедрения в состав покрытия литиевой шпинели нестехиометрического состава $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ (по данным РСА).

Для изучения кинетических закономерностей формирования МП были получены поляризационные кривые Ст3 в оксидирующих растворах NH_4NO_3 , содержащих

различные концентрации LiNO_3 при $t = 98$ и 70°C (Рис. 5). Из их рассмотрения следует, что в обоих случаях наибольшее ингибирующее действие на анодное растворение стали проявляется при концентрации $C_{\text{LiNO}_3} = 0,20$ г/л. На первый взгляд это противоречит результатам коррозионных испытаний и измерениям δ МП. Однако следует иметь в виду, что МП формируется не только по прямой электрохимической реакции, но и осаждением гидроксидов железа из раствора. Следовательно, чрезмерное ингибирование анодного растворения стали может препятствовать образованию МП и отрицательно влиять на его свойства. Об этом свидетельствует и тот факт, что в присутствии $0,10 \div 0,20$ г/л LiNO_3 при $t = 98^\circ\text{C}$ поляризуемость анода меньше, чем при $t = 70^\circ\text{C}$, хотя δ и коррозионная стойкость МП в первом случае выше. Интересно, что введение LiNO_3 при обеих температурах замедляет анодные реакции, но при $t = 70^\circ\text{C}$ наблюдается ингибирование и катодной реакции. Следовательно, при $t = 98^\circ\text{C}$ LiNO_3 проявляет свойства ингибитора анодного, а при $t = 70^\circ\text{C}$ – смешанного типа.

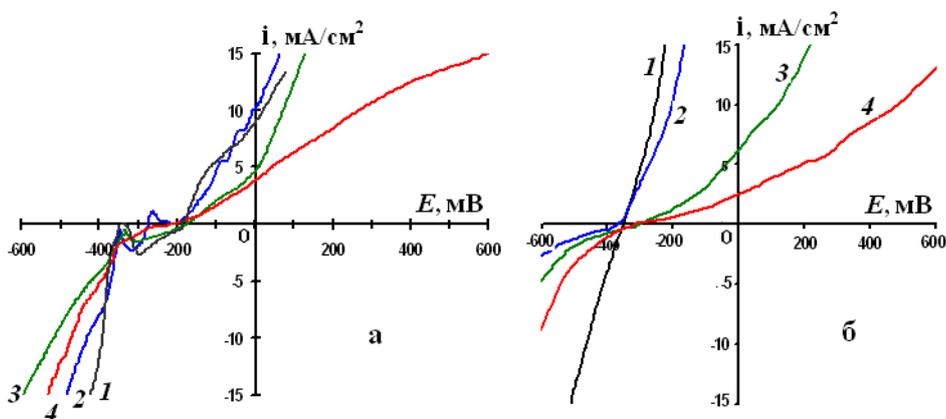


Рис. 5. Поляризационные потенциодинамические кривые стали в оксидирующем растворе 25 г/л NH_4NO_3 без (1) и с добавками $0,05$ (2), $0,10$ (3) и $0,20$ (4) г/л LiNO_3 при $t = 98^\circ$ (а) и 70°C (б).

Таким образом, оксидирующий раствор, содержащий LiNO_3 , позволяет получать на низкоуглеродистой стали МП с хорошими защитными свойствами. Для их дальнейшего увеличения раствор, содержащий 25 г/л NH_4NO_3 и $0,10$ г/л LiNO_3 , модифицировался добавками веществ, ранее уже использовавшихся для улучшения коррозионных свойств МП: нитрата цинка и алюминия, персульфата аммония.

Для выбора наилучшего модификатора были проведены сравнительные исследования кинетических параметров формирования МП, а также коррозионных свойств оксидированной стали. Из исследованных добавок $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в наибольшей степени уменьшает скорости обеих парциальных реакций (Рис. 6).

Добавка 25 мг/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ хотя и слабо влияет на анодное растворение стального электрода, но существенно замедляет катодную реакцию на нём, подтверждая тем самым свои ингибирующие свойства. Несмотря на значительно большую концентрацию персульфата аммония (0,15 г/л), он замедляет скорость только катодных реакций.

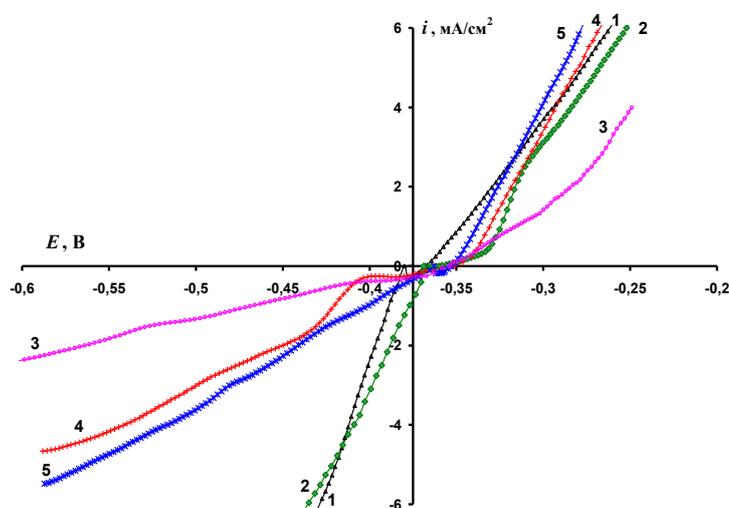


Рис.6. Потенциодинамические поляризационные кривые Ст3 в растворе, содержащем 25 г/л NH_4NO_3 , 0,10 г/л LiNO_3 (1) и добавки 0,05 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (2), 0,20 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (3), 0,15 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (4), 0,025 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (5) при $t = 70^\circ\text{C}$.

Изменение мгновенных скоростей коррозии (Рис. 7) во время оксидирования, полученное методом линейного поляризационного сопротивления, также указывает на положительное влияние $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ на защитные свойства МП. При этом скорость коррозии стали начинает уменьшаться уже через 15 мин оксидирования и продолжает снижаться в течение всего часа. Следовательно, замеченное ранее благотворное влияние $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ на защитные свойства МП сохраняется в оксидирующих нитратных ваннах и при малых концентрациях реагента.

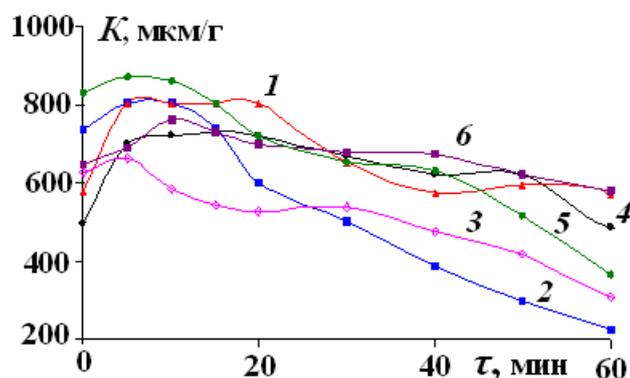


Рис. 7. Зависимость мгновенной скорости коррозии Ст3 от времени её оксидирования в растворе, содержащем 25 г/л NH_4NO_3 , 0,10 г/л LiNO_3 (1) и добавки: 0,05 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (2), 0,20 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (3), 0,15 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (4), 0,05 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5), 0,025 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (6) при $t = 70^\circ\text{C}$.

Напротив, добавка 0,15 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в наименьшей степени снижает ток коррозии, т.е. при формировании МП скорость растворения стали уменьшается незначительно. Учитывая, что E свободной коррозии стали остается довольно отрицательным, т.е. находится в области активного растворения металла, а плёнка все-таки формируется, можно сделать вывод о большой пористости образующегося покрытия. В связи с этим целесообразней использовать меньшие концентрации персульфата, например 0,05 г/л. В этом случае получается более качественное покрытие, чем при $C = 0,15$ г/л.

Сравнивая δ и результаты оценки коррозионной стойкости модифицированных МП в горячей «мягкой» воде (Табл. 3), можно заключить, что лучшие защитные свойства наблюдаются для покрытий, сформированных в растворе 25 г/л NH_4NO_3 + 0,10 г/л LiNO_3 с добавкой либо 0,20 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, либо 0,05 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Немного хуже показатели стали с МП, полученным в растворах, содержащих 0,025 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ или 0,05 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Таблица 3. Влияние добавок к раствору 25 г/л NH_4NO_3 + 0,10 г/л LiNO_3 (70°C, 40 мин, pH 5.0) на толщину и коррозионную стойкость Ст3 с МП в горячей «мягкой» воде (pH 7.40, $\tau = 6$ ч, $t = 60$ °C).

Добавка	C, г/л	δ , мкм	K, г/(м ² ·сут)
<i>нет</i>	-	1,70	74
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,05	2,20	50
	0,15	1,70	69
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,025	1,40	90
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,05	1,50	60
	0,10	1,97	77
	0,20	2,10	52
	0,30	2,26	70

Испытания при 100%-ной относительной влажности воздуха и ежесуточной конденсации влаги на поверхности образцов показали, что на образцах с МП, полученном при добавлении 0,05 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а затем подвергшихся

пассивационной обработке водным раствором ИФХАН-39А, первые признаки коррозии появились через 40 сут. (Табл. 4). Наилучшая защита наблюдается при $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,20$ г/л: первые коррозионные поражения на образцах появились только через 96 сут.

Таблица 4. Испытания Ст3, оксидированной в различных растворах на основе нитрата аммония, при 100% влажности и периодической конденсации влаги на поверхности образцов, а также при «дождевании». МП предварительно обработаны пассивирующими растворами.

Состав оксидирующего раствора	Пассивирующий состав	Время до появления первых коррозионных поражений, сут	
		при конденсации	при «дождевании»
Сталь без МП	-	<0,05	-
25 г/л NH_4NO_3 0,10 г/л LiNO_3	ИФХАН-39А	40	3
25 г/л NH_4NO_3 0,10 г/л LiNO_3 0,15 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		22	-
25 г/л NH_4NO_3 0,10 г/л LiNO_3 0,05 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		40	3
25 г/л NH_4NO_3 0,10 г/л LiNO_3 0,20 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-	< 0,50	-
	ИФХАН-39А	96	4
	ИФХАН-39АМ	-	38
	ИФХАН-39В	-	42
Сталь без МП	ИФХАН-39В	65	18

Хорошие защитные свойства МП, полученных в присутствии 0,05 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, объясняются формированием на стали толстой и пористой оксидной плёнки, которая легко наполняется пассивирующим составом.

При имитации дождя с помощью операции ежедневного «дождевания» (на каждую сторону оксидированной пластины Ст3 размером 50×30×3 мм с помощью перфорированной насадки выливали по 300 мл дистиллированной воды при $t = 20^\circ\text{C}$) коррозия возникает гораздо быстрее: даже лучшее покрытие не выдерживает более 4 сут. испытаний. По-видимому, это связано с вымыванием пассивирующего состава из МП. Следовательно, разработанное МП может лишь кратковременно

применяться для защиты стальных изделий в открытой атмосфере, а при длительной экспозиции их в условиях выпадения прямых атмосферных осадков они должны быть дополнительно защищены гидрофобным покрытием. Для проверки этого предположения сталь, оксидированная в растворе, содержащем 0,20 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, была запассивирована составами ИФХАН-39АМ и ИФХАН-39В, обладающими высокими водоотталкивающими свойствами. Их применение значительно увеличивает коррозионную стойкость стали с МП в условиях «дождевания». Характерно, что чистая сталь, обработанная составом ИФХАН-39В, быстрее подвергается коррозии. Следовательно, оксидирование стали способствует её защите водными пассивирующими составами.

В четвертой главе приведены результаты исследований свойств МП методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ).

Для оценки качества МП методом СЭИ были получены импедансные спектры оксидированной стали в водном растворе боратного буфера, рН 7.40 при $E = 0,2$ В. для покрытий, сформированных в различных оксидирующих составах. Для получения адекватных результатов при измерениях методом ЭИС снятие импедансного спектра производилось через 24 часа, т.е. только после достижения стационарного состояния исследуемой системы.

Годографы (диаграммы Найквиста) стальных электродов без и с МП, полученными в различных растворах, имеют идентичный вид и трудноразличимы. В связи с этим результаты измерений импеданса нагляднее представить на фазочастотной диаграмме, т.е. диаграмме Бодэ, отражающей зависимость угла сдвига фаз Θ от частоты f (Рис. 8).

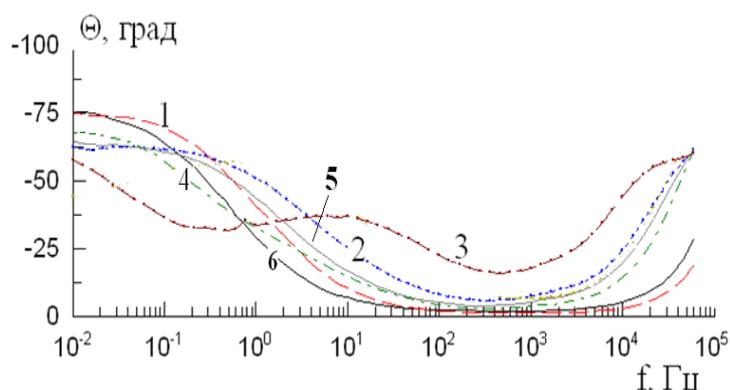
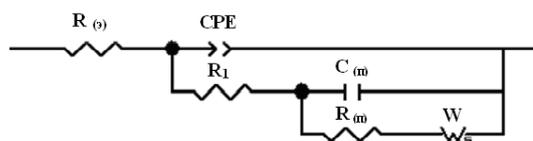


Рис. 8. Диаграмма Бодэ для Ст3 без (6) и с МП, полученными в различных оксидирующих составах (98°C, 40 мин): 1- 25 г/л NH_4NO_3 ; 2 - 25 г/л NH_4NO_3 + 0,025 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 3 - 25 г/л NH_4NO_3 + 0,10 г/л LiNO_3 ; 4 - 25 г/л $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3]$; 5 - 25 г/л NH_4NO_3 + 0,15 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Измерения проводились в боратном буфере (рН 7.40) при $E = 0,2$ В.

Известно, что увеличение значения амплитуды при 0,01 Гц и смещение пика в сторону увеличения частоты соответствует улучшению качества покрытия. Поскольку МП является проводящим, значения амплитуды мало различаются. Тем не менее, наибольшая амплитуда, а значит и наименьшая дефектность, наблюдается для МП, сформированных в растворе 25 г/л NH_4NO_3 с добавками $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и LiNO_3 . Частотные пики для окисленной стали (6) и стали с МП, сформированными как в чистом нитрате аммония (1), так и с добавками $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (4) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5) практически совпадают, что свидетельствует о большей пористости МП, чем других. Появление дополнительного частотного пика для Li-содержащего МП также может указывать на формирование подслоя с малой дефектностью, что может быть связано, как показано выше, с образованием железо-литиевой шпинели. Эти результаты согласуются с выводами, сделанными из коррозионно-электрохимических исследований, представленных в Главе III.

Для описания электрохимического импеданса металлического электрода с пористым покрытием использовалась следующая электрическая эквивалентная схема (ЭЭС):



В ней элемент $R_{(\epsilon)}$ представляет сопротивление электролита, CPE – элемент постоянной фазы, определяющий ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС), $C_{(m)}$ и $R_{(m)}$ – соответственно ёмкость и сопротивление пассивирующей плёнки оксида, R_1 и W составляют импеданс переноса заряда в порах покрытия. W_s – элемент Варбурга, представляет собой импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. Результаты расчёта оценивались по физической адекватности и величине среднеквадратичного отклонения.

Анализ величин элементов ЭЭС, рассчитанных из импедансометрических измерений, показывает, что различие в свойствах рассматриваемых покрытий оказывает на них заметное влияние. Сопротивление покрытия (R_p), коэффициент Варбурга (τ), связанный с коэффициентом диффузии, и модуль импеданса $|Z|_{f=0,01}$

характеризуют общие защитные свойства покрытий. Чем численные значения этих параметров выше, тем менее дефектным, а значит и более коррозионностойким является покрытие. Из рассматриваемых МП максимальные значения наблюдаются для стали, прооксидированной в растворах нитрата аммония с добавками либо нитрата лития, либо нитрата цинка.

Как сказано выше, МП, получаемые при оксидировании стальных изделий, неспособны защищать их длительное время в условиях атмосферной коррозии, поэтому для повышения коррозионной стойкости их дополнительно обрабатывают пассивирующими составами. Вместе с тем, механизм их воздействия на МП и формирования более устойчивого покрытия исследован недостаточно. Очевидно, что важную роль играет адсорбция ингибитора коррозии на оксидированной стали, изучить которую «*in situ*» еще труднее, чем на «голом» электроде. В частности, оптические методы исследования, а среди них наиболее развитый метод эллипсометрии, трудно применить из-за того, что поверхность электрода с МП плохо отражает свет. В связи с этим использование спектроскопии электрохимического импеданса является особенно ценным. Нами рассмотрена адсорбция на поверхности стали с МП одного из основных компонентов ИФХАН-39 – олеата натрия (ОЛН). Для того чтобы лучше понять процессы, проходящие при адсорбции ОЛН на поверхности оксидированной стали, мы сначала исследовали его адсорбцию на окисленной стальной поверхности. На диаграмме Бодэ (Рис. 10) можно увидеть, что уже небольшие добавки ОЛН (10^{-7} моль/л) способствуют значительному смещению пика в сторону более высоких частот, что говорит об уменьшении дефектности поверхности.

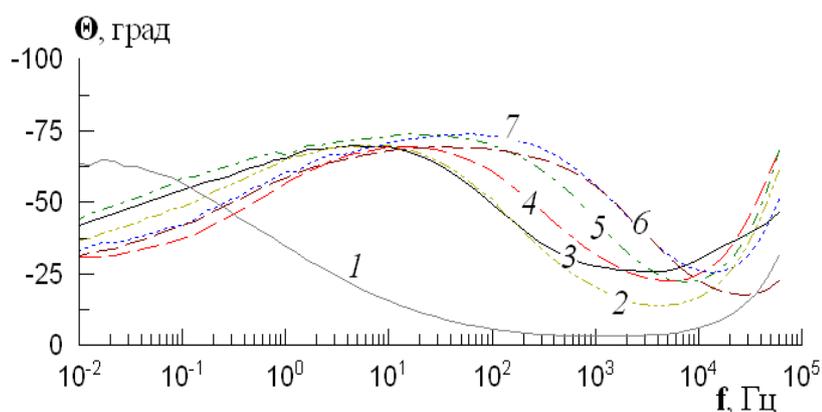


Рис. 10. Зависимость угла сдвига фаз от частоты для окисленного стального электрода ($E = 0,2$ В) при адсорбции ОЛН из водного раствора боратного буфера с рН 7.40, С – моль/л: 1 – фон, 2 – 10^{-7} , 3 – 10^{-6} , 4 – 10^{-5} , 5 – 10^{-4} , 6 – 10^{-3} , 7 – 10^{-2} .

Степень заполнения поверхности электрода (Θ) определяли, по изменению ёмкости ДЭС, полученной при расчёте элементов ЭЭС. На Рис. 11 видно, что ОЛН на стали как без, так и с МП адсорбируется весьма похоже. В обоих случаях на поверхности стали формируются как минимум два слоя ОЛН, о чём свидетельствуют два плато на изотерме адсорбции. Характерно, что адсорбция во всех исследованных случаях начинается практически при одинаковых концентрациях ОЛН. Принято считать, что наиболее важным для защиты металла в таких случаях является первый, прилегающий к его поверхности слой адсорбата, поскольку последующие адсорбционные слои менее прочно связаны с поверхностью. В связи с этим ограничимся рассмотрением адсорбции ОЛН в области $C_{\text{ОЛН}} = 5 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, которая ниже критической концентрации мицелообразования ингибитора.

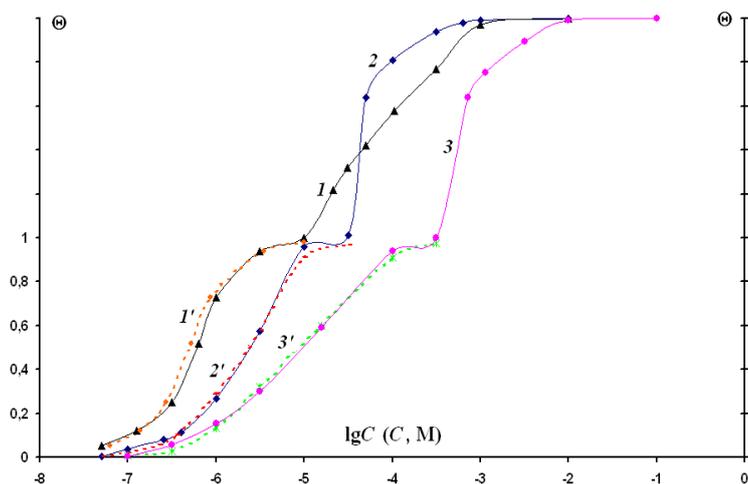


Рис. 11. Зависимость степени заполнения поверхности стального электрода без (1) и с МП, сформированными в окисляющих составах ИФХАН-ОКС-9 (2) и ИФХАН-ОКС-3 (3) от концентрации ОЛН в боратном буфере (рН 7.40). 1', 2', 3' – теоретически рассчитанные зависимости Θ - $\lg C$ для монослоя.

Зависимость Θ от $C_{\text{ОЛН}}$ для стали без МП адекватно описывается уравнением Фрумкина, оно принимается по F-критерию на 95%.

$$BC = (\Theta/1 - \Theta)e^{-2a\Theta} \quad (1),$$

где $B = (1/55,5) \cdot \exp(-\Delta G^0/RT)$ – константа адсорбционного равновесия, C – концентрация адсорбата, a – аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между частицами адсорбата, $(-\Delta G^0)$ – свободная энергия адсорбции.

Расчёт показал, что энергия адсорбции $(-\Delta G^0)$ монослоя составляет $43,20 \pm 2,17$ кДж/моль, что свидетельствует о прочной адсорбции ОЛН на окисленной стали. Эти результаты хорошо согласуются с выводами, сделанными из эллипсометрических измерений адсорбции ОЛН, согласно которым адсорбцию ОЛН в области

концентраций $C = 5 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л также можно описать уравнением Фрумкина, а рассчитанная из него энергия адсорбции ($-\Delta G^0$) составляет $45,2 \pm 1,30$ кДж/моль.

В связи с тем, что при $E = 0,2$ В возможно окисление магнетита до Fe_2O_3 , оксидированная сталь в нейтральном водном растворе боратного буфера отчасти подобна неоксидированной. Различие между ними становится заметным при изменении пористости МП. В связи с этим адсорбцию ОЛН изучали на двух разных МП. Одно было получено на стальном электроде в растворе нитрата аммония, содержащем персульфат аммония (ИФХАНОКС-3), который по сравнению с чистым NH_4NO_3 делает покрытие более дефектным. Другое покрытие формировалось также на базе раствора нитрата аммония, но с добавкой нитрата лития (ИФХАНОКС-9). Оно, как показано выше, характеризуется меньшей пористостью. Зависимость Θ первого адсорбционного слоя от $C_{ОЛН}$ (Рис. 11) для оксидированной стали уже не подчиняется уравнению Фрумкина, но описывается уравнением Тёмкина:

$$\Theta = (1/f) \ln[BC] \quad (2),$$

где f – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с её заполнением.

Это неудивительно, учитывая большую неоднородность поверхности покрытия в сравнении с пассивной сталью.

Расчёт показал, что величина ($-\Delta G^0$) для первого слоя ОЛН на МП, сформированном в растворе ИФХАНОКС-9, составляет $47,52 \pm 2,40$ кДж/моль, а в оксидирующем составе ИФХАНОКС-3 ($-\Delta G^0$) = $45,70 \pm 2,12$ кДж/моль. Таким образом, ОЛН немного лучше адсорбируется на оксидированной стали, чем на пассивной поверхности без МП. Значение f увеличивается при переходе от ИФХАНОКС-9 ($f = 4,23 \pm 0,37$) к ИФХАНОКС-3 ($f = 5,80 \pm 0,55$), что может служить добавочным доказательством большей дефектности МП, сформированного в этом растворе.

Можно заметить, что чем больше значение ($-\Delta G^0$), тем сильнее должна быть связь молекул адсорбата с поверхностью, что является одним из факторов улучшения защитных свойств покрытий, пропитанных пассиватором. Это предположение хорошо согласуется с сопоставлением результатов измерения

адсорбции, полученных методом СЭИ и ускоренных коррозионных испытаний образцов Ст3 без и с МП, запассивированных в растворах ИФХАН-39А и ИФХАН-39В.

ВЫВОДЫ

1. Защитные свойства МП, формируемых на низкоуглеродистой стали при её оксидировании в слабокислых водных растворах нитратов, можно увеличить, используя комбинацию катионов различных металлов.
2. Добавки $Al(NO_3)_3$ в аммиачно-нитратный оксидирующий раствор увеличивают толщину δ и коррозионную стойкость МП за счёт соосаждения оксидов железа и алюминия. Введение в оксидирующий раствор $Zn(NO_3)_2$ замедляет образование оксидного покрытия, но при использовании малых концентраций улучшает его коррозионную стойкость за счёт образования железо-цинковой шпинели.
3. Снижение температуры оксидирования стали в нитратных растворах до $70^\circ C$ обеспечивается применением добавок, содержащих катионы металла с малым ионным радиусом (Li^+ , Al^{3+}).
4. Адсорбция эффективного ингибитора коррозии сталей - олеата натрия на низкоуглеродистой стали протекает, по меньшей мере, не хуже при наличии на ней МП, чем на ней же без предварительного оксидирования.
5. Адсорбция олеата натрия из нейтрального боратного буфера (рН 7.40) на поверхности оксидированной стали носит полимолекулярный характер. Первый адсорбционный слой олеата натрия на МП формально описывается изотермой Тёмкина.
6. Высокая коррозионная стойкость МП, способного обеспечить защиту (до 3 месяцев) низкоуглеродистой стали не только при высокой влажности воздуха, периодической конденсации влаги, но и имитации атмосферных осадков, достигается благодаря новому способу его получения и последующей пропиткой водным пассивирующим раствором ИФХАН-39В.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Вершок Д.Б., Булгаков Д.С., Кузнецов Ю.И., Рыбкина Т.В., Залавутдинов Р.Х. Влияние катионов цинка на оксидирование стали в нитратных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2008. №12. С. 26-30.
2. Кузнецов Ю.И., Вершок Д.Б., Булгаков Д.С. О возможности снижения температуры оксидирования низкоуглеродистой стали в нитратных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2010. №3. С. 38-44.
3. Кузнецов Ю.И., Вершок Д.Б., Булгаков Д.С. Адсорбция олеата натрия на стали с магнетитным покрытием // Коррозия: материалы, защита. 2011. №3. С. 32-35.
4. Вершок Д.Б., Булгаков Д.С. Влияние катионного состава нитратного оксидирующего раствора на защитные свойства магнетитных покрытий на стали // Материалы IV Всероссийской конференции ФАГРАН 2008. Т.1. С.69-71.
5. Булгаков Д.С., Вершок Д.Б. Наноструктурированные магнетитные покрытия на стали // Тезисы Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». Москва. 2009. С. 132
6. Vershok D.B., Kuznetsov Yu.I., Bulgakov D.S. The modes of improving of the protective and decorative properties of magnetite coatings on steel // EUROCORR 2010, Moscow (Russia), 13-17 September, P. 582.
7. Булгаков Д.С. Снижение температуры оксидирования низкоуглеродистой стали в нитратных растворах // Материалы V Всероссийской конференции ФАГРАН 2010. Т.1. С. 28-29.
8. Вершок Д.Б., Бойнович Л.Б., Кузнецов Ю.И., Булгаков Д.С., Алпысбаева Д.А. Улучшение защитных свойств стали с конверсионными покрытиями гидрофобными пассиваторами. // Сборник докладов и тезисов Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», Москва, 18-22 октября 2010 г., Т.1., С. 314.