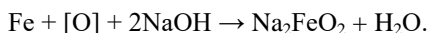


*А. А. Рыбина, И. К. Алейников**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ НА ЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших научных и экономических проблем. В настоящее время имеется большое количество методов, которые используются для борьбы с коррозионными разрушениями поверхности металлов. Метод образования оксидной пленки является одним из самых эффективных. Оксидирование представляет собой процесс образования оксидных пленок на поверхности металлических изделий. Технология проведения щелочного оксидирования предусматривает изготовление щелочной среды для того, чтобы при взаимодействии с металлом в присутствии, как правило, солей азотистой и азотной кислот на его поверхности в результате взаимодействия образовалась оксидная пленка, которая защищает материал от попадания воздуха и влаги.

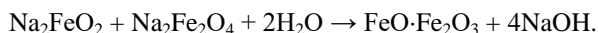
В горячем концентрированном растворе едкой щелочи железо переходит в раствор с образованием закисного соединения по реакции:



При повышении содержания в растворе окислителя образуется соединение трехвалентного железа $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$:



Формирующаяся при этом на поверхности металла черная пленка состоит в основном из магнитного оксида железа, которая может образовываться по реакции:



В зависимости от условий оксидирования могут преимущественно кристаллизоваться $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, безводный Fe_2O_3 в виде гематита или магнитного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или частично гидратированный оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

* Работа выполнена под руководством канд. хим. наук, доц. ФГБОУ ВО «ПГТУ» И. В. Зарапиной.

Толщина пленки зависит от соотношения скоростей процессов возникновения центров кристаллизации и роста отдельных кристаллов.

При большой скорости первого процесса быстро увеличивается количество кристаллических зародышей, и они смыкаются, образуя тонкую сплошную пленку. Если скорость образования зародышей сравнительно невелика, создаются благоприятные условия для их роста и формирования оксидной пленки большей толщины.

В связи с ужесточением требований, предъявляемых к качеству металлических изделий, возникла необходимость в модернизации процесса оксидирования. В многочисленных работах [1, 2] отмечено, что качество оксидного покрытия улучшается, а время обработки снижается при повышении содержания углерода в стали. В связи с этим возникает вопрос влияния состава раствора электролита и углерода на процесс оксидирования и возможность управления качеством и условиями нанесения пленки при введении углеродной фазы в раствор щелочи. Поэтому целью данной работы являлось изучение коррозионной стойкости оксидных покрытий, полученных при добавлении дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ) серии «Таунит», стабилизированной поливинилпирролидоном.

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены образцы из стали Ст20 со средней площадью поверхности $14,7 \cdot 10^{-4}$ м². Поверхность подготавливали путем обезжиривания и химического травления с последующим нанесением оксидного покрытия из электролита.

Формирование покрытий проводили в четырех электролитах. Первый электролит: 650 г/л NaOH + 200 г/л NaNO₂; второй электролит отличался от первого добавлением 0,0001 масс. % УНТ; третий – 0,0033 масс. % УНТ; четвертый – 0,0066 масс. % УНТ; пятый – 0,01 масс. % УНТ. Продолжительность оксидирования составляла 60 мин при температуре 145 °С.

На образцах были проведены исследования толщины (табл. 1) и коррозионной стойкости покрытия. Коррозионную стойкость оценивали проведением следующих лабораторных испытаний. Образцы выдерживали в нейтральном растворе хлорида натрия с массовой долей 3% в течение суток, промывали, удаляли с них продукты коррозии и высушивали.

Проводился визуальный осмотр образцов с целью выявления характера и определения площади коррозионного разрушения.

Для определения скорости коррозии образцы взвешивали до и после выдержки в агрессивной среде и рассчитывали потерю массы образцов по формуле:

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

где m_1 – масса образца до коррозионных испытаний; m_2 – масса образца после коррозионных испытаний.

Коррозионные потери определяли по формуле:

$$K = \Delta m/S,$$

где S – площадь поверхности, подверженная коррозии.

По результатам проведенных коррозионных исследований была получена зависимость, представленная на рис. 1.

1. Соотношение состава электролита и толщины получаемого покрытия

Электролит	Толщина покрытия, мкм
Электролит № 1	12
Электролит № 2	18
Электролит № 3	27
Электролит № 4	24
Электролит № 5	26

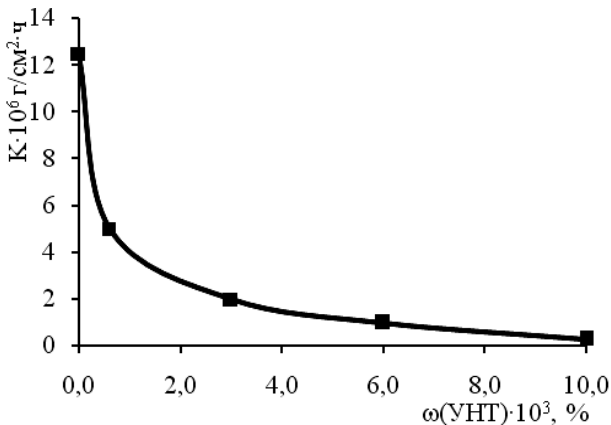


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали Ст20 от концентрации УНТ в электролите состава: 650 г/л NaOH + 200 г/л NaNO₂

2. Состав раствора щелочного оксидирования

Концентрация, г/л		
NaOH	NaNO ₃	NaNO ₂
600	50	150

3. Коэффициенты коррозионной стойкости покрытий в нейтральной водной среде в присутствии 3 масс. % NaCl

№ п/п	Содержание УНТ, масс. %	Δm	$K \cdot 10^{-4}$, г/см ² ·ч
1	–	0,0508	34,56
2	0,0001	0,0348	23,67
3	0,0033	0,0279	18,98
4	0,0066	0,0204	13,88
5	0,01	0,0112	7,62

Согласно полученным данным оксидные покрытия, образовавшиеся в присутствии 0,0066 масс. % УНТ в щелочном электролите, почти в два раза более стойки, по сравнению с покрытиями, полученными в электролите № 1. Повышение концентрации углерода в щелочном растворе, который используется при оксидировании, не приводит к значительным изменениям коррозионной стойкости оксидной пленки на поверхности стали.

Проведены исследования коррозионной стойкости в присутствии соли азотной кислоты. Состав электролита представлен в табл. 2.

Результаты коррозионных испытаний оксидных покрытий, полученных в присутствии УНТ, приведены в табл. 3. Продолжительность оксидирования составляла 60 мин при температуре 145 °С.

Гравиметрический метод и визуальный осмотр выявили, что повышение коррозионной стойкости наблюдается при добавлении 0,0001 масс. % УНТ в электролит.

Список литературы

1. Грилихес, С. Я. Оксидирование и фосфатирование металлов / С. Я. Грилихес. – Л. : Машиностроение, 1971. – 120 с.
2. Интенсификация электрохимического оксидирования сплава АД31 в озонированном серноокислотном электролите / Н. Ф. Коленчин, В. И. Вигдорович, С. А. Нагорнов и др. // Практика противокоррозионной защиты. – 2017. – № 4(86). – С. 28 – 34.

Кафедра «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «ТГТУ»