Полученные экспериментальные результаты показывают, что полностью прекратить подачу воды к поверхности влагопоглотителя, а, следовательно, и к поверхности металла, не удастся даже при введении в исходные масла 10 масс. % ИФХАН-29А. Более того, даже при 90 %-ном торможении влагопроницаемости защитными составами, скорость подвода воды многократно превышает потребность в ней парциальных электродных процессов, протекающих на металлической поверхности [3].

Следует полагать, что в масляной композиции, образующей барьерный слой, имеются несплошности, представляющие, возможно, каналы переменного сечения, направленные нормально, тангенциально, либо под произвольным углом к поверхности, поглощающей воду посредством химической реакции, например,

или сорбирующей ее. В процессе коррозии подводимая вода распределяется на участие в парциальных электродных реакциях. Не исключено, что каналы (несплошности) во времени могут меняться, но суммарная площадь их сечения остается практически постоянной, что доказывается независимостью от τ скорости влагопереноса ($d\Delta m/d\tau = \text{const}$).

1. Осетров А.Ю., Зарапина И.В., Кузнецова Е.Г. Влияние сернистого газа на скорость атмосферной коррозии стального оборудования, используемого в сельском хозяйстве / А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина // Наука в центральной России. – 2015. – № 1(13). – С. 37-45.
2. Зарапина И.В., Осетров А.Ю. Влияние сернистого газа на скорость атмосферной коррозии углеродистой стали под пленкой отработавших масел/ И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // Инновации в сельском хозяйстве. – 2015. – № 3(13). – С. 248-252.
3. Осетров А.Ю., Зарапина И.В. Исследование кинетики электродных процессов на углеродистой стали под пленками композиций индустриального масла И-20А и ИФХАН-29А в растворе NaCl, насыщенном SO₂ / А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина // Инновационное развитие. – 2017. – №1. – С. 32.

Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Ананьев А.А., Карташов Д.В.
Некоторые особенности повышения защитной эффективности покрытий,
полученных методом щелочного оксидирования

*Тамбовский государственный технический университет
(Россия, Тамбов)*

doi: 10.18411/lj-02-2020-51

idsp: ljjournal-02-2020-51

Аннотация

Исследована возможность повышения защитной эффективности покрытий, полученных методом щелочного оксидирования. Показано, что введение в щелочной раствор дисперсии углеродных нанотрубок приводит к повышению защитного эффекта оксидной пленки.

Ключевые слова: оксидирование, сталь, углеродные нанотрубки.

Abstract

The possibility of increasing the protective effectiveness of coatings obtained by the method of alkaline oxidation is investigated. It is shown that the introduction of a dispersion of carbon nanotubes into an alkaline solution leads to an increase in the protective effect of the oxide film.

Keywords: oxidation, steel, carbon nanotubes.

В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших научных, экономических и экологических проблем. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью рационального использования и хранения металлических изделий, поскольку коррозионное разрушение металлов приводит к значительным прямым и косвенным потерям. По оценкам специалистов различных стран экономические потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали.

В настоящее время имеется большое количество методов, которые используются для борьбы с коррозионным поражением поверхности металлов и сплавов. Одним из самых эффективных считается метод образования защитной пленки. Оксидирование представляет собой особый вид процедуры покрытия металлического материала оксидной пленкой, которая выполняет барьерную функцию и защищает материал от попадания воздуха и влаги.

В связи с ужесточением требований, предъявляемых к качеству металлических изделий, возникла необходимость в модернизации процесса оксидирования. В многочисленных работах [1 - 3] отмечено, что защитная эффективность оксидного покрытия возрастает 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 электролита. Поэтому целью данной работы являлось повышение коррозионной стойкости оксидных покрытий путем введения дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ) серии «Таунит», стабилизированной поливинилпирролидоном, в фоновый щелочной раствор.

Основой процесса химического оксидирования стали является реакция взаимодействия металла со щелочью и окислителями. В горячем концентрированном растворе едкой щелочи железо переходит в раствор с образованием закисного соединения

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:

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены образцы из стали Ст20 со средней площадью поверхности $14,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Поверхность подготавливали путем химического травления 2 н. соляной кислотой, механической шлифовки, обезжиривания с последующим нанесением оксидного покрытия из электролита.

Формирование покрытий проводили в пяти электролитах. Первый электролит: 550 г/л NaOH + 150 г/л NaNO_2 + 50 г/л NaNO_3 ; второй электролит отличался от первого добавлением 10^{-4} масс. % УНТ; третий – $33 \cdot 10^{-4}$ масс. % УНТ; четвертый – $66 \cdot 10^{-4}$ масс. % УНТ; пятый – 10^{-2} масс.%. УНТ. Продолжительность оксидирования составляла 60 мин при температуре 145 °С.

Покрытия после проведения процесса оксидирования во всех электролитах блестящие, ровного черного цвета.

Коррозионную стойкость оценивали проведением гравиметрических лабораторных испытаний. Образцы выдерживали в нейтральном растворе хлорида

натрия с массовой долей 3 % в течение суток, промывали, механически очищались от продуктов коррозии, обезжиривались и взвешивались на аналитических весах.

Проводился визуальный осмотр образцов с целью выявления характера и определения площади коррозионного разрушения. Визуальный осмотр показал, что в растворах с добавлением УНТ явных очагов коррозии не наблюдается.

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:

$$K = \Delta m / (S\tau),$$

где S – площадь поверхности, τ – время испытаний.

Результаты коррозионных испытаний оксидных покрытий, полученных в фоновом электролите и в присутствии УНТ, приведены в таблице 1.

Согласно полученным данным оксидные покрытия, образовавшиеся в присутствии $66 \cdot 10^{-4}$ масс. % УНТ в щелочном электролите, почти в два раза более стойки, по сравнению с покрытиями, полученными в первом электролите. Повышение концентрации углерода в щелочном растворе, который используется при оксидировании, не приводит к значительным изменениям коррозионной стойкости оксидной пленки на поверхности стали.

Таблица 1.

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

№ п/п	Содержание УНТ, масс. %	$K \cdot 10^6$, г/см ² ·ч
1	–	27,56
2	10^{-4}	23,67
3	$33 \cdot 10^{-4}$	18,98
4	$66 \cdot 10^{-4}$	13,88
5	10^{-2}	16,62

Для определения фазового состава оксидной пленки было проведено исследование на рентгеновском дифрактометре Дифрей 401 (рисунок 1).

На основании проведенного рентгенофазового анализа установлено, что состав оксидных пленок, полученных при проведении щелочного оксидирования в присутствии углеродных нанотрубок, не имеет практически никаких изменений по сравнению с контрольными образцами, и все покрытия имеют идентичный фазовый состав. Это говорит о том, что углерод не входит в состав сформированной оксидной пленки.

Однако снижение скорости коррозии при добавлении дисперсии углеродных нанотрубок (таблица 1) свидетельствует о том, что происходят изменения химического состава раствора. Можно предположить, что углерод вступает во взаимодействие с окислителями, содержащимися в растворе. При этом могут протекать следующие реакции:

Рисунок 1. Дифрактограммы оксидных пленок:
зеленая дифрактограмма – без УНТ, черная дифрактограмма – $33 \cdot 10^{-4}$ масс. % УНТ; красная
дифрактограмма – $66 \cdot 10^{-4}$ масс. % УНТ; синяя дифрактограмма – 10^{-2} масс. % УНТ

На формирование пленки в первую очередь влияет концентрация нитрита натрия в растворе как окислителя. Согласно вышеприведенным уравнениям введение УНТ в фоновый раствор приводит к изменению концентрации солей натрия. Снижение скорости коррозии при введении УНТ может говорить о том, что в процессе формирования оксидной пленки в растворе преимущественно протекает реакция (1), при которой увеличивается содержание окислителя NaNO_2 . Повышение концентрации УНТ в растворе приводит к интенсификации реакции (2) и снижению концентрации соли NaNO_2 , которая является основным окислителем в процессе оксидирования. Это приводит к тому, что при высоком содержании углерода (10^{-2} масс.%), наблюдается незначительное изменение скорости коррозии.

Таким образом, показано, что введение в щелочной раствор дисперсии углеродных нанотрубок приводит к повышению защитного эффекта оксидной пленки. Данное явление может быть обусловлено изменением концентрации окислителя в реакционной среде.

1. Грилихес, С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. Л.: Машиностроение, 1971. – 120 с.
2. Интенсификация электрохимического оксидирования сплава АД31 в озонированном сернокислотном электролите // Н.Ф. Коленчин, В.И. Вигдорович, С.А. Нагорнов и др. // Практика противокоррозионной защиты. – 2017. – №4 (86). С. 28-34.
3. Зарапина, И.В. Твердофазная диффузия водорода через стальную мембрану из водно-этиленгликолевых растворов HCl в присутствии пиридина / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // Инновационное развитие. – 2017. – №10. – С. 77 – 79.