

С.В. ФРОЛЕНКОВА, канд.техн.наук, ас., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна
М.І. ДОНЧЕНКО, докт.техн.наук, п.н.с., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна
О.Г. СРІБНА, канд.техн.наук, ст.н.с., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна
Р.М. РЕДЬКО, н.с., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна

ОКИСНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОКСОАНІОНІВ В УМОВАХ КОРОЗІЇ СТАЛІ

Проведений порівняльний аналіз впливу оксоаніонів різної природи дозволив розділити їх на дві групи: найбільш ефективними пасиваторами є оксоаніони з центральним атомом галогену (BrO_3^- , IO_3^-), а найбільш стійкі плівки формуються під впливом оксометалатів (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Причиною високої пасивуючої дії броматів є їх висока окислювальна здатність і перевищення катодного струму відновлення оксоаніонів над струмом анодного розчинення сталі. Інгібування корозії під дією оксометалатів відбувається в результаті їх адсорбції на поверхні металу та включення в поверхневу оксидну плівку, що було доведено мікрорентгенівським аналізом.

Проведён сравнительный анализ влияния оксоанионов разной природы, который позволил разделить их на две группы: наиболее эффективными пассиваторами являются оксоанионы с центральным атомом галогена (BrO_3^- , IO_3^-), а наиболее стабильные плёнки формируются под действием оксометаллатов (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Причина эффективного пассивирующего действия броматов – высокая окислительная способность и преобладание катодного тока восстановления оксоанионов галогенов над током анодного растворения стали. Ингибирование коррозии под действием оксометаллатов происходит в результате их адсорбции на поверхности металла и включения в поверхностную оксидную плёнку, что было доказано микро-рентгеновским структурным анализом.

It was studied oxidizing and adsorption oxyanion actions, which permitted to separate them in two groups. The most effective passivators are oxoanions with central atom of halogen (BrO_3^- , IO_3^-), and the most stable films form in the presence of oxometallates (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). The causes of effective passivating action of bromates are high oxidizing properties and the most high current of halogen cathodic reduction than anodic current of steel dissolution. The inhibition of anodic process by molybdates causes by adsorption of oxyanion on the steel surface and its inclusion in oxide passive film, which was proved by micro – structure analysis.

Вступ.

Окиснювальні властивості оксоаніонів спричиняють двояку дію на корозію металу.

З одного боку вони прискорюють корозію внаслідок появи додаткової катодної реакції деполяризації [1], а з іншого – сприяють утворенню на поверхні оксидних плівок, які гальмують розчинення металу.

В граничному випадку сповільнення анодної реакції корозійного процесу і пришвидчення катодної може привести до пасивації металу.

Так, бромати та йодати здатні пасивувати маловуглецеву сталь в нейтральних та кислих середовищах [2].

В той же час нітрати, навпаки, значно інтенсифікують корозію нелегованої сталі, хоча обидва типи аніонів (нітрати та оксогалогени) є сильними окисниками і відновлюються з великою швидкістю.

Сучасний стан проблеми.

Проблема пошуку нових інгібіторів корозії вуглецевих сталей полягає в розробці не лише ефективних захисних властивостей, а і безпечних з екологічної точки зору.

В даній роботі досліджується вплив оксоаніонів на корозію маловуглецевої сталі з урахуванням не тільки їх окиснювальних, але й адсорбційних властивостей.

Методика експерименту.

Досліджували окислювальні властивості та адсорбційну здатність добавок окиснювачів: MnO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- , $Mo_4O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, BrO_3^- , IO_3^- в розчинах, кислотність яких вимірювали іономіром ЕВ-74, з широким діапазоном рН 1,7 ÷ 9,3.

Полярizaційні криві отримували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с, використовуючи потенціостат ПИ-50-1.1 та самописець ПДА-1.

Потенціали вимірювали відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння.

Результати експериментів та їх обговорення.

Порівняння анодних кривих сталі 08кп в присутності різних оксоаніонів показало, що нітрати викликають підвищення, а бромати та йодати – зниження швидкості розчинення металу.

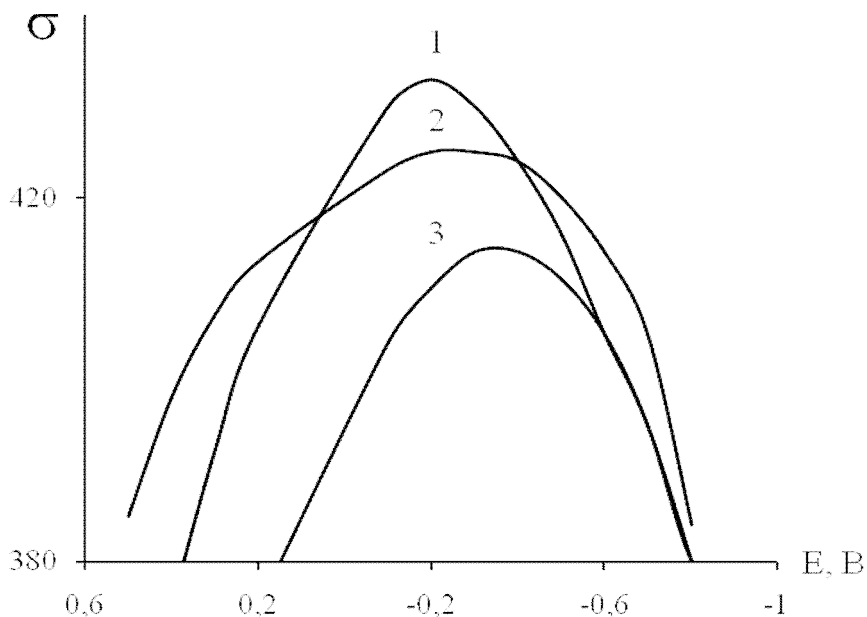
Можна припустити, що така різниця їх впливу викликана тим, що нітрати приймають безпосередню участь в анодному процесі, але практично не адсорбуються на поверхні сталі, тоді як оксогалогени проявляють поверхнево-активні властивості.

З електрокапілярних кривих (рис. 1) видно, що нітрати не зменшують поверхневий натяг ртуті, а бромати адсорбуються як типові ПАВ аніонного

типу.

Перерахунок потенціалів адсорбції на ϕ -шкалу Антропова показує, що бромати повинні адсорбуватися на поверхні кородуючої сталі в широкому інтервалі потенціалів.

При розчиненні сталі в активному стані в присутності броматів відбувається блокування активних анодних ділянок поверхні та утворення плівок оксидів, про що свідчить падіння в часі анодного струму при постійному потенціалі.



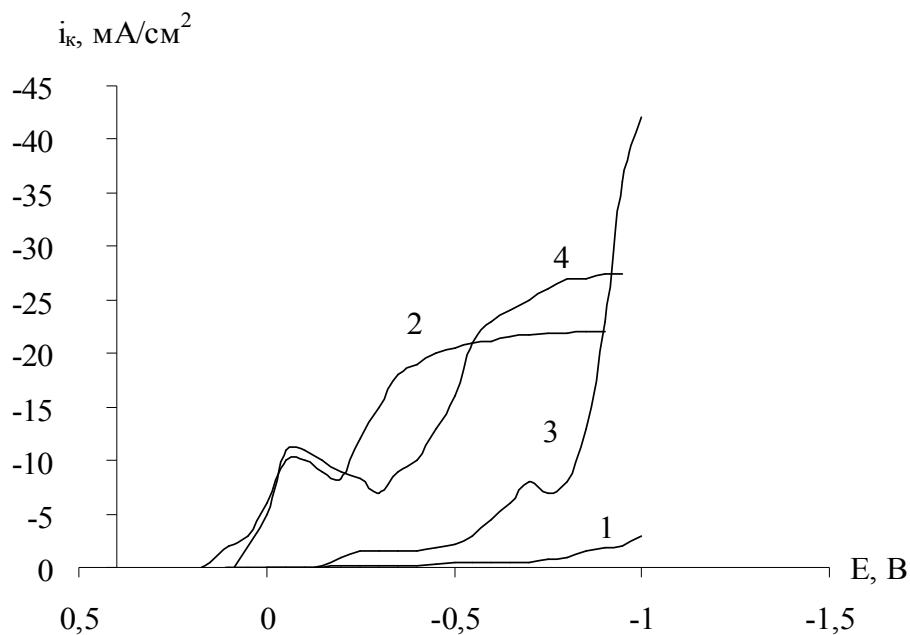
Добавка, М: 1, 2 – 0; 3 – 0,03 KBrO₃;

Рис. 1. Електрокапілярні криві ртуті в 0,5М Na₂SO₄ (1) та 0,07 М HNO₃ (2)

Отже, адсорбція оксогалогенів пояснює їх більш ефективну пасивуючу дію у порівнянні з нітратами.

З точки зору виконання необхідної умови хімічної пасивації металу $i_k \geq i_{акр}$ (катодний струм реакції деполаризації повинен перевищувати анодний критичний струм пасивації металу) [3] різниця впливу нітратів та броматів полягає в наступному: нітрати прискорюють і катодну, і анодну реакції корозійного процесу, а бромати, прискорюючи катодну реакцію, гальмують анодну.

Оксоаніони металів (MnO₄⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, VO₃⁻, Mo₄O₇²⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻) мають слабкіші окиснювальні властивості. При потенціалах корозії сталі вони відновлюються тільки в підкислених розчинах, причому із значно меншою швидкістю, ніж нітрати або бромати (рис. 2).



Добавка, г/дм³: 1 – 0; 2 – 3,0 КІО₃; 3 – 4,0 Na₂МоО₄; 4 – 4,0 Na₂МоО₄+ 3,0 КІО₃

Рис. 2. Катодні поляризаційні криві сталі в розчині Zn(CH₃COO)₂ з добавками (рН3,5)

Оксометалати впливають в більшій мірі на праву частину наведеної нерівності і у відсутності додаткових окиснювачів не переводять нелеговану сталь в пасивний стан. Але вони проявляють синергізм як пасиватори в парі з оксогалогенами.

Особливістю оксометалатів, зокрема молібдату, є стабілізація пасивної плівки.

Це підтверджується такими результатами дослідів:

1 – на зворотному ході анодної кривої сталі (від +1 до -0,6 В) в присутності добавки молібдату спостерігається суттєве зміщення потенціалу активації в негативний бік або повна відсутність активації в разі підвищення концентрації добавки;

2 – активація сталі при відключенні анодної поляризації після витримки при потенціалі пасивного стану відбувається значно повільніше, ніж у відсутності молібдату;

3 – пасивний стан сталі зберігається тривалий час при перенесенні її у воду без добавок пасиваторів;

4 – рентгенівський мікроаналіз, виконаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, показав наявність в пасивній плівці до 8 % молібдену.

Для оксогалогенів подібна післядія майже не відчутна, а вміст галогенів в пасивній плівці знаходиться на рівні точності вимірів.

Електрокапілярні криві свідчать, що молібдат адсорбується на ртуті як добавка не аніонного, а молекулярного типу [4].

Співставлення отриманих даних дозволяє стверджувати, що для оксогалогенів характерна фізична адсорбція, а для молібдатів – хемосорбція.

В останньому випадку результати адсорбційних вимірювань не можна переносити з ртуті на сталь.

Саме хемосорбція молібдату і включення його сполук в пасивні плівки є причиною його післядії і стабілізації пасивної плівки, утвореної на сталі за допомогою комбінованих пасиваторів, які являють собою суміші оксогалогенів та оксометалатів.

Висновки.

Окиснюючі аніони можна розмежувати на дві групи, які відрізняються за механізмом пасивуючої дії:

1 – оксоаніони з центральним атомом галоїду (оксогалогеніди), ефективна пасивуюча дія яких обумовлена прискоренням катодної реакції деполіаризації корозійного процесу за рахунок власного відновлення;

2 – оксоаніони з центральним атомом металу (оксометалати), які сприяють пасивації внаслідок необоротної адсорбції і модифікації поверхневих оксидних шарів.

Література: 1. *Кеше Г.* Коррозия металлов / *Г. Кеше*: пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с. 2. *Фроленкова С.В.* Гальмування корозії сталі в слабо кислих нітратних розчинах шляхом хімічної пасивації / [*С.В. Фроленкова, М.І. Донченко, О.Г. Срібна, Р.М. Редько*] // Вісник НТУ “ХП” – 2009. – № 21. – С. 109 – 114. 3. *Розенфельд И.Л.* Коррозия и защита металлов / *И.Л. Розенфельд*. – М.: Металлургия, 1970.– 352 с. 4. *Фроленкова С.В.* Оксидні конверсійні покриття і їх захисні властивості при корозії маловуглецевої сталі / [*С.В. Фроленкова, М.І. Донченко, О.Г. Срібна, О.Ю. Лисенко*] // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2009. – № 3. – С.123 – 131.

Надійшла до редколегії 11.05.10