

М. Ж. ЖУРИНОВ, К. К. ЛЕПЕСОВ, С. К. ТАЙБЕРГЕНОВА, Ж. М. КАДРАЛИЕВА

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ-3 В ЦИНК-, МАГНИЙФЕРРИТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Одним из перспективных, неорганических пассиваторов сталей с точки зрения эффективности, малого влияния на окружающую среду, универсальностью применения являются композиции ферритов щелочноземельных металлов и цинка (ФЩЗМ) [1, 2]. Ранее [3] нами было показано, что пассивация железа и стали водными вытяжками ферритов ЩЗМ и цинка протекает в результате генерации в раствор гидроксил-ионов, вследствие значительного сдвига рН в щелочную область до величин 12,0–12,5 в 10% водных

вытяжках феррита кальция. При таких величинах рН возможно проявление процессов щелочного охрупчивания сталей.

В связи с этим значительный интерес представляет разработка ингибиторных композиций на основе ФЩЗМ и цинка с добавками пассиваторов типа нитритов, хроматов, молибдатов и на основе фосфатных комплексов и комплексонов. В литературе просматривается тенденция использования полифосфонатных ингибиторов в комплексе с ионами кальция и магния [4].

Результаты и обсуждение

Определены скорости коррозии Стали 3 (Ст.3) (рис. 1) в 10% водных вытяжках (в.в.) феррита цинка с введением в раствор нитритов натрия и хроматов аммония на фоне комплексона-нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ). Ионы цинка образуют с НТФ цинкфосфонатный ингибитор коррозии и солеотложения [2, 3], способствуя формированию на стальной поверхности магнетитовой защитной фазовой пленки.

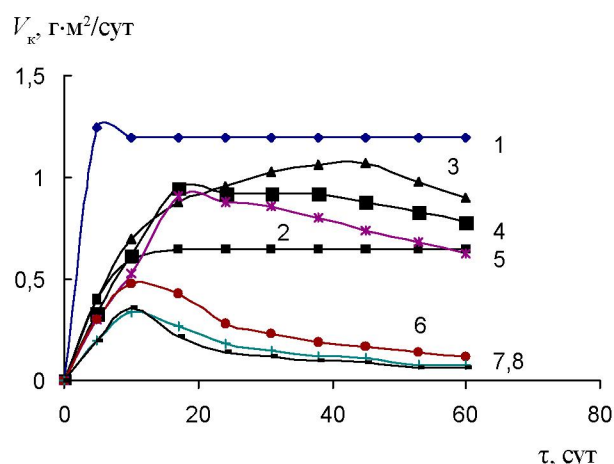


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии Ст. 3 от времени испытания образцов в 10% водных вытяжках феррита цинка (1), 0,1 г/л НТФ (2) с добавками хромата аммония (3–5) и нитрита натрия (6–8) (г/л):
3 – 0,16; 4 – 0,22; 5 – 0,28; 6 – 0,8; 7 – 1,2; 8 – 1,6

Анализ кинетических кривых зависимости скорости коррозии Ст.3 от времени выдержки образцов в 10% водных вытяжках цинкферритных композиций с добавками 0,1 г/л НТФ, нитри-

та натрия, хроматов аммония показал, что скорость коррозии не постоянна, а проходит через максимум. В этот период скорость коррозии стали в растворе без добавки ингибиторов в несколько раз выше. Так, для растворов с добавками нитрит-ионов скорость коррозии стали достигает наибольшей величины в течение 10–12 сут и через 40–45 сут выходит на стационарный режим. На кинетических кривых, полученных в цинкферритных композициях с хромат-ионами отсутствуют выраженные пики максимальных значений скорости коррозии. При выходе на стационарный режим скорость коррозии стали в хроматах в 6–10 раз выше, чем в нитритах, а степени защиты, соответственно, равны 7,2 и 92,2. Установлена величина степени защиты от коррозии стали выше 90% для растворов с добавками нитритов в интервале концентраций 0,8–1,6 г/л. (табл.).

Анодная поляризационная кривая в водной вытяжке феррита цинка (кривая 1, рис. 2) показывает активное окисление стали во всей области исследованных потенциалов.

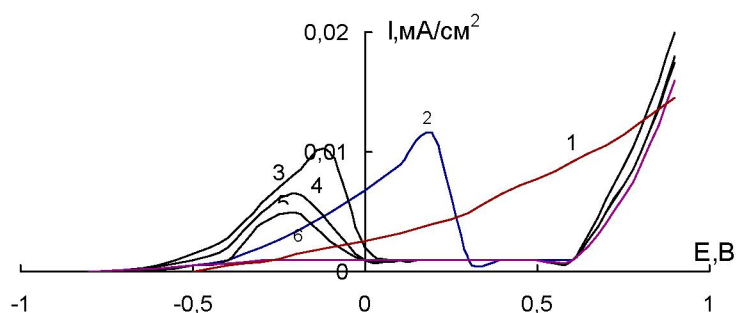
Введение НТФ в водную вытяжку феррита цинка приводит к уменьшению области активного растворения стали и появлению на анодной поляризационной кривой (кривая 2, рис. 2) пассивного участка в области потенциалов 0,3–0,6 В. На анодных поляризационных кривых Стали-3 в водных вытяжках цинкферритных композиций с добавками 0,1 г/л НТФ и концентрации нитрита натрия от 0,4 до 1,6 г/л (рис. 2) наблюдается смещение потенциала анодного пика в отрицательную сторону и снижение токов активного растворения стали по мере увеличения концентрации

Скорость стационарной коррозии $V_{ст}$ и степень защиты Z Стали-3 в 10% водных вытяжках ферритных композиций цинка и магния с добавками ингибиторов

№	Состав композиции	Скорость коррозии $V_{ст}$, г/м²·сут	Степень защиты Z, %
1	10% ZnFe ₂ O ₄	1,2	0,8
2	10% ZnFe ₂ O ₄ + 0,1 г/л НТФ	0,65	4,2
3	10% *ZnFe ₂ O ₄ + 0,1 г/л НТФ + 0,8–1,6 г/л NaNO ₂	0,06–0,12	90,0–92,2
4	10% ZnFe ₂ O ₄ + 0,1 г/л НТФ + 0,16–0,28 г/л (NH ₄) ₂ CrO ₄	0,63–0,78	3,6–7,2
5	10% MgFe ₂ O ₄	0,0085–0,02	97,6–99,5
6	MgFe ₂ O ₄ + 0,4–0,8 г/л NaNO ₂	0,46–0,6	8,6–20,8
7	MgFe ₂ O ₄ + 0,08–0,12 г/л (NH ₄) ₂ CrO ₄	0,2–0,23	59,2–60,3

* Степень защиты от коррозии стали для ферритных систем синтезированных с использованием железного сурика, цинковых белил превышает 90%.

Рис. 2. Потенциодинамические кривые Ст.3 в 10% в.в. $ZnFe_2O_4$ (1), в присутствии 0,1 г/л НТФ (2) и при различных концентрациях $NaNO_2$ (г/л): 3 – 0,4; 4 – 0,8; 5 – 1,2; 6 – 1,6



нитрита натрия в растворе. При концентрации нитрит-ионов 1,6 г/л электрод поляризуется до высоких положительных потенциалов без области активного растворения. При обратном ходе поляризационной кривой в этих условиях (рис. 3) практически не наблюдается гистерезисная петля, прямой и обратный ход поляризационных кривых в широкой области потенциалов полной пассивации электрода близки.

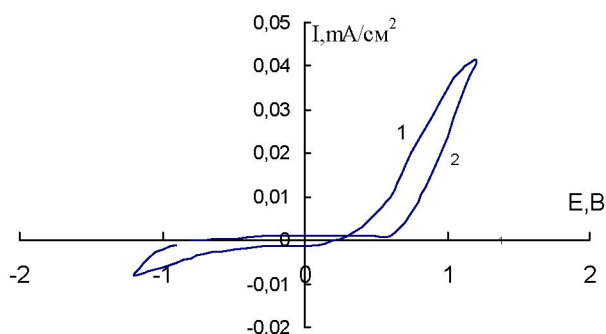


Рис. 3. Анодное растворение Ст.3 в 10% в.в. $ZnFe_2O_4$, 0,1 г/л НТФ, 1,6 г/л $NaNO_2$: 1 – прямой, 2 – обратный ход

Скорость коррозии стали в 10% водных вытяжках феррита магния (табл.) с введением в раствор нитритов натрия, хроматов и молибдатов аммония снижается в 100 раз только в растворах нитрита натрия (рис. 4).

Высокая степень защиты от коррозии стали для растворов с добавками нитритов видимо связана с уменьшением свободной поверхностной энергии образования оксидных пленок в результате адсорбции нитрит-ионов в области потенциалов активного анодного окисления стали, которая затрудняет переход ионов железа в раствор [5]. Пассивирующие свойства ингибиторов сильно зависят от присутствия в растворе активирующих анионов, среди которых одним из наиболее важных являются хлорид-ионы. Для определения области концентрации хлорид-ионов, при которой происходит нарушение пассивного со-

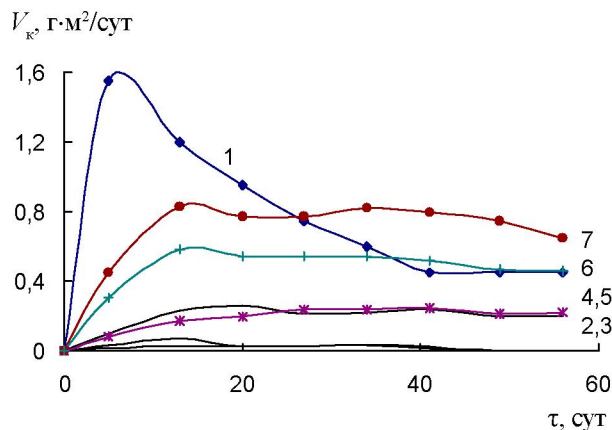


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии Ст.3 от времени испытания образцов в 10% водных вытяжках феррита магния (1) с добавками нитрита натрия (2, 3), молибдата аммония (4, 5) и хромата аммония (6, 7) (г/л): 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 0,4; 5 – 0,8; 6 – 0,08; 7 – 0,12

стояния поверхности стали были сняты вольтамперные кривые в интервале 10^{-4} – 10^{-1} М хлоридов (рис. 5). Показано сильное влияние хлорид-ионов на скорость анодного окисления. При концентрации хлорид-ионов 10^{-1} М на анодной поляризационной кривой (кривая 5, рис. 5) практически отсутствует область пассивации.

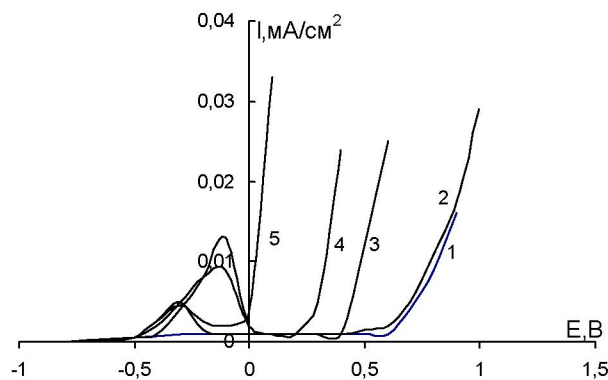


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые Ст.3 в 10% в.в. $ZnFe_2O_4$ + 0,1 г/л НТФ + 1,6 г/л $NaNO_2$ (1) при различных концентрациях $NaCl$ (м/л): 2 – 10^{-4} ; 3 – 10^{-3} ; 4 – 10^{-2} ; 5 – 10^{-1}

ческих зависимостях токов анодного окисления от хлорид-ионов наблюдается резкое увеличение токов при концентрации хлорид-ионов $5,0 \cdot 10^{-1}$ М. Порядок анодной реакции по хлорид-ионам, близок к 1 и указывает на лимитирующую стадию диффузии хлорид-ионов к электроду.

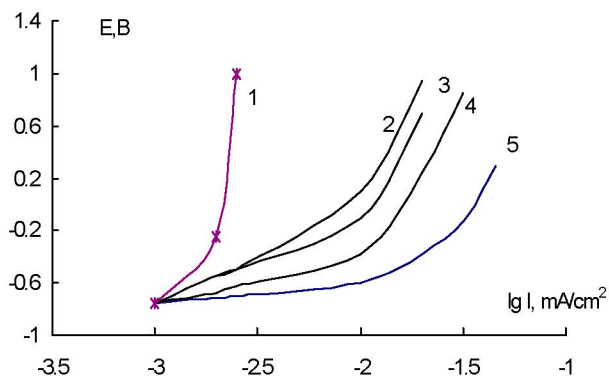


Рис. 6. Тафелевские кривые тока анодного окисления Ст.3 от потенциала в 10% в.в. $ZnFe_2O_4$ + 0,1 г/л НТФ + 0,1 М NaCl при различных концентрациях $(NH_4)_2CrO_4$ (г/л): 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12; 4 – 0,2; 5 – 0,28

При введении хромат-ионов (рис. 6) на поляризационных кривых отсутствуют области пассивации, однако токи анодного окисления падают с увеличением их содержания в растворе, достигая минимальных значений при концентрации хромат-ионов 0,28 г/л. Пассивация стали достигается при более низких концентрациях в хроматах, чем в нитритах, что связано вероятно с образованием на поверхности труднорастворимых оксидных соединений типа хроматов цинка [6].

В композициях с молибдатом аммония (от 0,4 до 2,0 г/л) на анодных поляризационных кривых (рис. 7) также отсутствуют области пассивности,

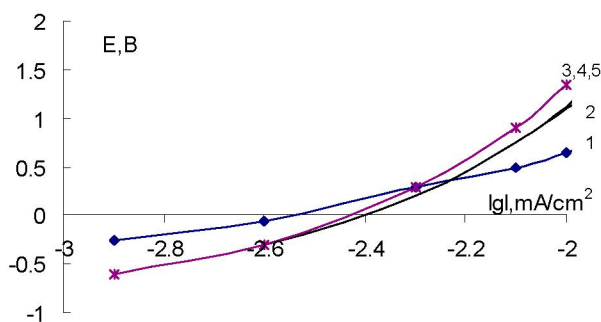


Рис. 7. Тафелевские кривые Ст.3 в 10% в.в. $ZnFe_2O_4$ + 0,1 г/л НТФ при различных концентрациях $(NH_4)_2MoO_4$ (г/л): 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,2; 4 – 1,6; 5 – 2,0

что вероятно объясняется полимеризацией молибдата в гепта-, октамолибдаты, которые образуют с ионами железа растворимые комплексы [7].

Выводы

1. Определены скорости коррозии стали и степень защиты от коррозии в 10% водных вытяжках феррита цинка, магния с введением в раствор нитритов натрия, хроматов, молибдатов аммония и нитрилтриметиленфосфоновой кислоты. Установлено, что наименьшие значения скорости коррозии стали и степени защиты от коррозии выше 90,0 % имеют для растворов $ZnFe_2O_4$ – нитрит-ионы: 0,8 г/л.

2. Установлено, что анодное окисление стали протекает в цинкферритных композициях в области активного растворения. Из анализа анодных поляризационных кривых установлено, что распассивация поверхности стали хлорид-ионами происходит для нитрито-цинкферритных композиций при содержании хлоридов в растворе 0,1М. Порядок анодной реакции по хлорид-ионам близок к 1 и лимитирующей стадией является диффузия этих ионов к электроду. Показано, что в 10% водных вытяжках феррита цинка с добавками нитритов пассивация стали протекает за счет электрохимического окисления поверхности гидроксил-ионами с образованием оксидных соединений железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н., Васильева Л.С. Физико-химические и защитные свойства ферритов металлов (кальция, магния, цинка) // Журн. прик. химии. 1991. №2. С. 544-546.
2. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н., Васильева Л.С. Физико-химические свойства системы сталь-водные растворы ферритов щелочноземельных металлов // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 5. С. 544-546.
3. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н. Пассивация стали оксидными материалами на основе ферритов щелочноземельных металлов // Труды 9 Межд. конференции по металлургии и материалам. Турция. Стамбул, 1997. № 1. С. 215-218.
4. Кузнецов Ю.И., Казанская Г.Ю., Цирульникова Н.В. Аминофосфонатные ингибиторы коррозии стали // Защита металлов. 2003. 39. 2. С. 14-15.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. 1977. 350 с.
6. Wilcox G.D., Gabe D.R. Passivation studies using group VI A anions // Br. Corros. J. 1987. 22(4). P. 254-258.
7. Mustafa C.M., Shahinoor S.M. Dulal Islam. Corrosion behaviour of mild steel in moderately alkaline to acidiesimulated-cooling water containing molybdate and nitrite // Bri. Corros. J. 1997. 32(2). P. 133-137.

Резюме

Натрий нитриті, аммоний хроматы, аммоний молибдаты қосылған 10% мырыш-, магнийферриттік композицияларда болат-3-тің коррозия жылдамдылығы және қорғау дәрежесі анықталды. 0,8 г/л нитрит-ионы қосылған мырыш ферриттік композицияларда болат-3-тің коррозия жылдамдылығы ең төмен, ал қорғау дәрежесі 90%-тен жоғары болып табылды. Хлорид-иондары қатынасқан мырыш-нитрит ферритті композициялардың тежеуші қабілетінің бар екені көрсетілді.

Summary

In this work we investigated influence of corrosion-inhibiting admixtures such as sodium nitrite, ammonium chromate, ammonium molybdate to corrosion rate and protection degree of steel-3 in 10% zincferrite and magnesiumferrite compositions. Steel-3 dissolved in zincferrite composition with concentration of nitrite-ions 0.8 g/l slowly and protection degree equals to 90%. If zincferrite composition contains chloride-ions observed slowdown of corrosion rate of steel.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
г. Алматы*

Поступила 3.09.07г.