

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

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТАЛИ-3 В КАЛЬЦИЙФЕРРИТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Коррозия металлов значительно влияет на ресурс технологического оборудования, разрушает коммуникационные сети и сооружения, нанося серьезный экономический ущерб [1, 2]. Современные антикоррозионные мероприятия являются, как правило, комплексными и сочетают в себе новые коррозионностойкие стали, антикоррозионные покрытия и ингибиторы коррозии. В настоящее время широкое использование ингибиторов коррозии сдерживается их высокой стоимостью, отсутствием их производства в Республике, а в ряде случаев экологическими аспектами. Поэтому разработка новых антикоррозионных композиций на основе электрохимически активных систем с применением продукции и вторичных ресурсов предприятий РК является актуальной проблемой.

Результаты и обсуждение. Определены скорости коррозии стали в 10% водных вытяжках феррита кальция с введением в раствор нитритов натрия, молибдатов и хроматов аммония (рис. 1).

Анализ кинетических кривых зависимости скорости коррозии Стали-3 от времени выдержки образцов стали в 10% водных вытяжках кальцийферритных композиций со всеми добавками показал, что скорость коррозии не постоянна, а

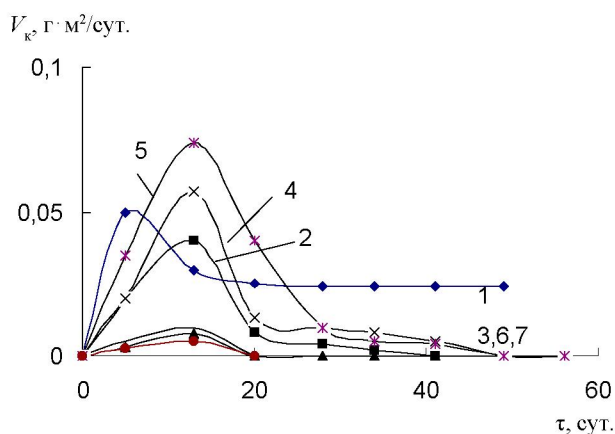


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии Ст.3 от времени испытания образцов в 10% водных вытяжках феррита кальция (1) с добавками нитрита натрия (2, 3), молибдата аммония (4, 5) и хромата аммония (6, 7) (г/л): 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 0,4; 5 – 0,8; 6 – 0,08; 7 – 0,12

проходит через максимум и достигает наибольшей величины в течение 10-15 суток и через 40-45 суток выходит на стационарный режим. Так, в растворах, содержащей хромат-ионы (кривые 6, 7, рис. 1) и нитрит-ионы (кривая 3, рис. 1) скорость коррозии стали имеет наименьшие значения и наименее выраженные пики значений скорости коррозии. При выходе на стационарный режим скорость коррозии Стали-3 во всех растворах снижается до нуля, что связано с высоким значением pH 10% водных вытяжек феррита кальция [3-5].

На анодных поляризационных кривых (рис. 2-4) стального электрода в 10% водных вытяжках феррита кальция в присутствии хроматов, нитритов и молибдатов, так и без них, наблюдается область его полной пассивации (п.п.) шириной до 1,0 В, а также область вторичной пассивации. В присутствии нитритов и молибдатов обнаруживается их влияние на область вторичной пассивации стали. Если добавки хроматов практически не влияют на область вторичной пассивации стали (рис. 2), то с увеличением содержания нитритов и молибдатов анодные токи в этой области снижаются (рис. 3-4).

Потенциал п.п. в нитритных растворах не зависит от их концентрации, что указывает на железоокисную природу пассивной пленки. Снижение

Таблица 1. Скорость стационарной коррозии $V_{ст}$ и степень защиты Z Стали-3 в 10% водных вытяжках ферритных композиций кальция с добавками ингибиторов

№	Состав композиции	Скорость коррозии $V_{ст}$, г/м ² ·сут	Степень защиты Z , %
1	10% CaFe ₂ O ₄	0,004	99,5
2	CaFe ₂ O ₄ + 0,4-0,8 г/л NaNO ₂	0,004-0,008	99,5-99,8
3	CaFe ₂ O ₄ + 0,08-0,12 г/л (NH ₄) ₂ CrO ₄	0,005-0,008	99,5-99,7
4	*CaFe ₂ O ₄ + 0,4-0,8 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	0,004-0,009	99,6-99,7

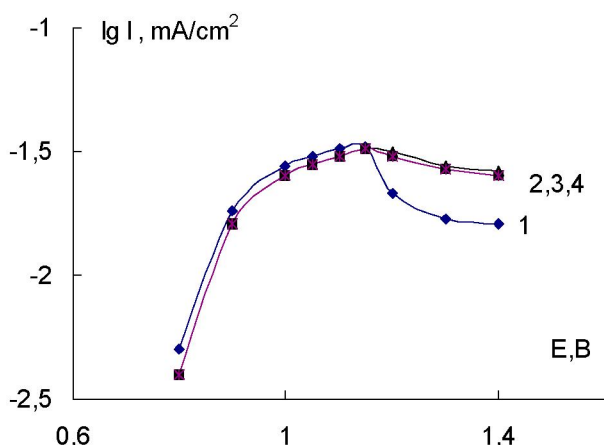


Рис. 2. Тафелевские кривые Ст.3 в 10% в.в. CaFe_2O_4 (1) при различной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (г/л): 2 – 0,08; 3 – 0,16; 4 – 0,24

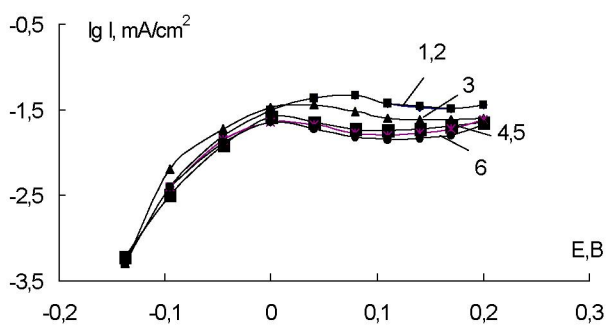


Рис. 3. Тафелевские кривые Ст.3 в 10% в.в. CaFe_2O_4 (1) в присутствии различных концентраций NaNO_2 (г/л): 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 1,6; 6 – 2,0

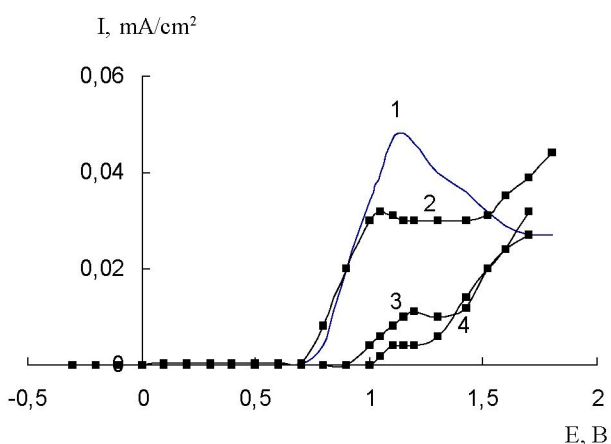


Рис. 4. Потенциодинамические кривые Ст.3 в 10% в.в. CaFe_2O_4 (1) при различной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (г/л): 2 – 1,0; 3 – 5,0; 4 – 6,6

анодных токов в этих условиях связано с облегчением вторичной пассивации поверхности нитрит-ионами, в результате их адсорбции на центрах активного анодного окисления. В молибдатных растворах потенциал п.п. сдвигается в положительную сторону и расширяется область потенциалов полной пассивации поверхности. Молибдат-ионы относятся к ингибиторам с небольшими окислительными свойствами и склонностью к образованию труднорастворимых гидроксо-оксосоединений с ионами железа. Таким образом возможно вхождение молибдатов в состав пассивирующих пленок на стали [5], повышающее их ингибирующее действие. Именно в связи с этим, на наш взгляд, наименьшие токи окисления во вторичной области пассивации наблюдаются в молибдатных растворах при содержании молибдата аммония 6,6 г/л (кривая 4, рис. 4). Представляло интерес сравнить степень влияния содержания хлорид-ионов на устойчивость стали в кальций- и цинкферритных композициях. Для определения влияния хлорид-ионов в интервале концентраций $1,0 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-1}$ на пассивное состояние поверхности провели измерения скорости анодного окисления в молибдатном растворе (рис. 5). При концентрации хлорид-ионов $1,0 \cdot 10^{-1}$ М на анодной поляризационной кривой (кривая 3, рис. 5) сохраняется широкая область пассивации, которая отсутствует при такой концентрации хлорид-ионов в цинк-ферритных композициях.

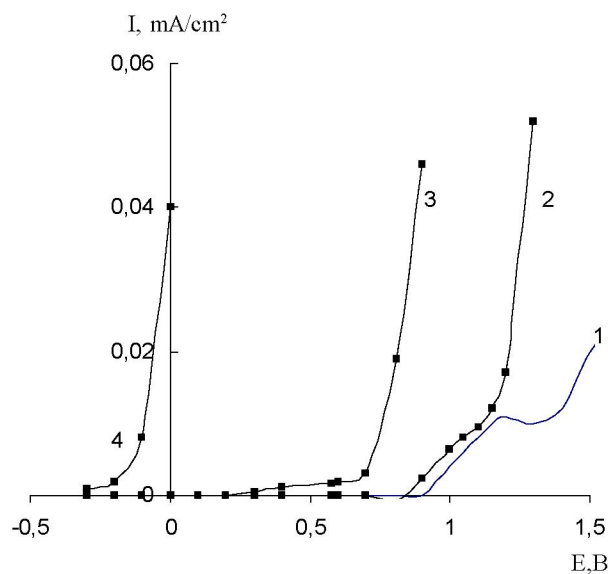


Рис. 5. Потенциодинамические кривые Ст.3 в 10% в.в. CaFe_2O_4 в присутствии 5,6 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (1) и различных концентраций NaCl (м/л): 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – $2 \cdot 10^{-1}$

Выводы

1. Определены скорости коррозии стали и степень защиты от коррозии в 10% водных вытяжках феррита кальция с введением в раствор нитритов натрия, хроматов, молибдатов аммония и нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. Установлено, что для растворов CaFe_2O_4 с содержанием молибдат-ионов 0,4–0,8 г/л наблюдаются наименьшие значения скорости коррозии стали и степени защиты от коррозии выше 90,0 %.

2. Установлено, что анодное окисление стали протекает в кальцийферритных композициях в области вторичной пассивации. Из анализа анодных поляризационных кривых установлено, что распассивация поверхности стали хлорид-ионами происходит для молибдато-кальцийферритных композиций при содержании хлоридов в растворе 0,2 М. Порядок анодной реакции по хлорид-ионам близок к 1 и лимитирующей стадией является диффузия этих ионов к электроду.

3. Показано, что в 10% водных вытяжках феррита кальция с добавками молибдатов, пассивация стали протекает вследствие их адсорбции на поверхности электрода с последующим взаимодействием с железоксидными соединениями пассивной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Улигг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник, т. 1, 2 / Под ред. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. 784 с.

4. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н., Васильева Л.С. Железноксидные пигменты: современное состояние и применение для защиты от коррозии // Вестник АН КазССР. 1990. №4. С. 26-31.

5. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н., Васильева Л.С. Физико-химические свойства системы сталь-водные растворы ферритов щелочноземельных металлов // Защита металлов. 1995. 31, 5. С. 544-546.

6. Лепесов К.К., Гурьева Л.Н. Пассивация сталей оксидными материалами на основе ферритов щелочно-земельных металлов // Труды 9 Международной конференции по металлургии и материалам. Турция, Стамбул, 1997-1. С. 215-218.

7. Wilcox G.D., Gabe D.R. Passivation studies using group V1 A anions // Br. Corros. J. 1987. 22 (4). P. 254-258.

Резюме

Натрий нитриті, аммоний хроматы, аммоний молибдаты қосылған 10% кальцийферриттік композицияларда болат-3-тің коррозия жылдамдылығы және қорғау дәрежесі анықталды. 0,4–0,8 г/л молибдатионы қосылған кальций ферриттік композицияларда болат-3-тің коррозия жылдамдылығы ең төмен, ал қорғау дәрежесі 90%-тен жоғары болып табылды. 0,2 М хлорид-иондары қатынасқан кальций-молибдат ферритті композициялардың тежегіш қабілетінің бар екені көрсетілді.

Summary

We researched influence of corrosion-inhibiting admixtures such as sodium nitrite, ammonium chromate, ammonium molybdate to corrosion rate and protection degree of steel-3 in 10% calciumferrite composition. Steel-3 corroded in calciumferrite composition with concentration of molybdate-ions 0.4–0.8 g/l slowest and protection degree equals to 90%. If calciumferrite composition contains 0.2 M chloride-ions observed slowdown of corrosion rate of steel.

УДК 667.622.1:620.197.6

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

Поступила 8.08.07г.