

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ, ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

КОРРОЗИЯ: материалы, защита

1

2015

Издается с июля 2003 г.

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание степеней кандидата и доктора наук по специальности «Технологии электрохимических процессов и защита от коррозии».

С 2007 г. журнал переводится на английский язык и выпускается издательством «Pleiades Publishing, Ltd» как приложение к журналу «Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces», распространение которого осуществляет издательство «Springer».

Главный редактор

академик РАН А.Ю. ЦИВАДЗЕ

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф.

Ю.И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия

АЛЦЫБЕЕВА А.И., д-р техн. наук, проф.

АНДРЕЕВ Н.Н., д-р хим. наук

БАНЫХ О.А., академик РАН

БЕРЕЖНАЯ А.Г., д-р хим. наук, доц.

БУРЛОВ В.В., д-р техн. наук

ВАГРАМЯН Т.А., д-р техн. наук, проф.

ГОЛОВИН В.А., д-р техн. наук

ГОРЫНИН И.В., академик РАН, проф.

ЗОЛОТОВ Ю.А., академик РАН, проф.

КАБЛОВ Е.Н., академик РАН, проф.

КАРПОВ В.А., д-р техн. наук

ЛАХОТКИН Ю.В., д-р хим. наук

ЛЕОНТЬЕВ Л.И., академик РАН

МАРШАКОВ А.И., д-р хим. наук, проф.

ОЛЕЙНИК С.В., канд. хим. наук

РЕШЕТНИКОВ С.М., д-р хим. наук, проф.

СЕРГИЕНКО В.И., академик РАН, проф.

СТЕПАНОВА В.Ф., академик РИА, проф.

ТАРАНЦЕВА К.Р., д-р хим. наук, проф.

ТОМИН В.П., д-р техн. наук

ШЕИН А.Б., д-р хим. наук, проф.

ЩЕРБАКОВ А.И., д-р хим. наук

Ответственный секретарь

канд. хим. наук

М.О. АГАФОНКИНА

При использовании материалов журнала в любой форме
ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы ответственность
несут авторы и рекламодатели.

Адрес редакции: 105425, Москва,
Сиреневый бульвар, д. 14, корп. 1.

e-mail: admin@nait.ru

<http://www.nait.ru>

Тел./факс: (499) 164-47-74,

тел.: (499) 748-21-01

© ООО «Наука и технологии», 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ

Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О. Взаимное влияние анионов мефенаминовой и фенилундекановой кислот при их адсорбции на восстановленной поверхности железа 1

Замалетдинов И.И., Кичигин В.И., Александров В.Г. Коррозионная устойчивость порошковых сталей, инфильтрированных медью, в растворе серной кислоты 6

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

Головин В.А., Ильин А.Б., Щелков В.А., Добриян С.А., Тюрина С.А., Реформатская И.И. Концепция композиционных полимерных покрытий для нефтегазовых сред 14

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Адсорбция ингибитора коррозии — ИФХАН-92 — на низкоуглеродистой стали из фосфорно-кислого раствора 23

Неофотисту Э., Демадис К. Катионные полимерные химические ингибиторы и многофункциональные смеси для борьбы с кремневыми отложениями в технических водах 28

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Олейник С.В., Руднев В.С., Кузнецов Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Влияние толщины ПЭО-покрытий на алюминиевом сплаве АМг-5 на их защитные свойства 32

Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Власов Д.Ю. Физико-механические и коррозионные свойства цинковых и никелевых покрытий, полученных в потенциостатическом режиме импульсного электролиза из электролитов, содержащих молочную кислоту 36

ИЗ ИСТОРИИ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проскуркин Е.В., Сухомлин Д.А. Диффузионное цинкование: история развития процесса, использование в промышленности, строительстве и нефтегазовой отрасли 42

ИНФОРМАЦИЯ

Международная конференция «Ингибиторы коррозии и накипеобразования. Мемориал И.Л. Розенфельда» 47

Влияние толщины ПЭО-покрытий на алюминиевом сплаве АМг-5 на их защитные свойства

С.В. Олейник¹, канд. хим. наук, В.С. Руднев², д-р хим. наук, Ю.А. Кузенков¹, канд. хим. наук, Т.П. Яровая², Л.Ф. Трубецкая¹, П.М. Недозоров², канд. техн. наук

¹ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», Москва
e-mail:oleynik@ipc.rssi.ru

²ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН», Владивосток
e-mail:rudnevvs@ich.dvo.ru

Статья поступила в редакцию 20.05.2014

В настоящее время метод плазменно-электрохимического оксидирования (ПЭО) широко применяют для формирования на вентиляльных металлах защитных покрытий с высокой износостойкостью, в том числе и на сплавах алюминия. Варьируя состав электролита и режимы оксидирования, можно целенаправленно влиять на состав, толщину и свойства покрытий. В данной работе изучены коррозионные свойства покрытий разной толщины, полученные методом ПЭО в боратном электролите, на алюминиевых сплавах АМг-5. Такие покрытия, формируемые в условиях пробоя оксидной пленки, обладают заметной пористостью, поэтому их защитные свойства в хлоридных средах невысоки, а наполнение таких покрытий в растворах ингибиторов коррозии является главным фактором увеличения их коррозионной стойкости. Дополнительная гидрофобизация низкомолекулярным фторопластом усиливает защитное действие таких ингибированных покрытий.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плазменно-электрохимические покрытия, ПЭО-покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии.

Введение

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) широко используется для формирования защитных покрытий на вентиляльных металлах [1, 2]. Функциональные свойства таких покрытий определяются составом электролитов и режимами оксидирования [3–6]. Однако характерной особенностью ПЭО-покрытий является их большая пористость по сравнению с традиционными анодными пленками на алюминиевых сплавах. Так, покрытия, полученные в силикатных электролитах, характеризуются 2...15%-ной пористостью. При этом пористость внутреннего и внешнего слоев покрытия зависит от концентрации электролита и его толщины [7–9].

Снизить негативное влияние этого фактора на защитные свойства ПЭО-покрытий пытались путем совершенствования режимов оксидирования [10] или модифицированием оксидных слоев различными оксидами, наноуглеродом, мелкодисперсным тефлоном [11–13]. Вместе с тем, с одной стороны, дефектность (пористость) покрытий, получаемых методом ПЭО, может быть причиной снижения их коррозионной стойкости в агрессивных средах, а с другой, — пористая структура является субстратом, обладающим адсорбционной способностью.

На примере наполнения конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах, полученных методом химического оксидирования, ингибиторами коррозии показана [14–16] значительная роль последних в усилении защитных свойств. Аналогичный подход был также реализован для повышения защитной способности ПЭО-покрытий, полученных на алюминиевых сплавах в боратно-фосфатно-вольфраматных электролитах [17, 18]. В связи с этим в данной работе изучено влияние эффективности наполнения ингибиторами коррозии ПЭО-покрытий различной толщины на их защитные свойства.

Методика эксперимента

Покрытия получали на плоских образцах (50×50 мм) алюминиевого сплава АМг-5. Перед получением покрытий образцы химически полировали в смеси кислот H_3PO_4 : H_2SO_4 : HNO_3 = 4:2:1 при 90 °С. Покрытия формировали согласно [19]. Электролит — 20 г/л $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$; реактивы марки «ХЧ». Покрытия на образцах формировали в ре-

жиме импульсной анодно-катодной поляризации при эффективной плотности анодного и катодного токов $0,15 \text{ А/см}^2$, длительности импульсов $t_A = t_K = 0,02 \text{ с}$ в течение 10...90 мин. Катодом служил корпус ванны из нержавеющей стали. После оксидирования образцы с покрытиями промывали проточной водой, ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе.

Для формирования покрытий использовали управляемый компьютером многофункциональный источник тока, созданный на базе серийного реверсивного тиристорного агрегата «ТЕР-4/460Н-2-2УХЛ4» (Россия).

Толщину сформированных покрытий оценивали с помощью толщиномера «ВТ-201» (Россия); данные приведены ниже.

Время оксидирования, мин	Толщина, мкм
10	$7 \pm 0,6$
20	10 ± 1
40	30 ± 1
60	35 ± 1
90	40 ± 2

Наполнение покрытий проводили при погружении образцов на 1 ч в растворы с ингибиторами коррозии и в дистиллированную воду ($95...100^\circ\text{C}$).

Измерение токов коррозии образцов (рабочая поверхность 6 см^2) проводили в 5%-ном растворе NaCl с добавкой $0,2 \text{ г/л CuCl}_2$, подкисленном уксусной кислотой до pH 3,1 при $t = 50 \pm 2^\circ\text{C}$, применяемым в методах CASS (ASTM B368), FACT (ASTM 538) и ГОСТ 9.308—85. Образцы в термостатированной ячейке (2 шт.) размещали параллельно друг другу на расстоянии 1 см. Тыльные стороны образцов и токоподводы изолировали водостойким лаком. Мгновенные скорости коррозии ($i_{\text{кор}}$) измеряли с помощью коррозиметра «Эксперт-004» в двухэлектродной схеме [20]. О сравнительной защитной способности покрытий судили по времени резкого подъема тока на кривых зависимостей от коррозии — время.

Коррозионные испытания образцов сплавов исследуемыми покрытиями выполняли в 3%-ном растворе NaCl с добавкой $0,1\% \text{ H}_2\text{O}_2$. В процессе испытаний осуществлялся ежедневный осмотр образцов и фиксировали время появления первых коррозионных поражений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее было показано, что ПЭО-покрытия алюминиевых сплавов обладают достаточной устойчивостью и могут служить в качестве основы

для наполнения ингибиторами коррозии [17, 18]. Причем эффект от наполнения ингибиторами коррозии реализуется на ПЭО-покрытиях фиксированной толщины, полученных на алюминиевых сплавах различного состава. Учитывая то, что с ростом толщины оксида в процессе оксидирования сплава его структура может изменяться, представлялось целесообразным изучить ее влияние на защитные свойства наполненных ПЭО-покрытий. Для этого на алюминиевом сплаве АМг-5 были получены покрытия толщиной от 7 до 40 мкм (см. выше).

Как видно из рис. 1, самое тонкое из исследованных покрытий, толщиной 7 мкм, практически не обладает защитными свойствами. Уже исходные токи коррозии для него составляют 7 мкА/см^2 . Впоследствии токи коррозии быстро растут, достигая значений $60...70 \text{ мкА/см}^2$ за первые 30 мин испытаний в тестовом растворе. За это время на поверхности покрытия появляется множество темно-синих точек, которые являются контактно выделившейся медью, и подтверждают пробой оксидного покрытия. Наполнение такого покрытия в растворе ингибитора коррозии алюминия ИФХАН-25 [21, 22] позволяет увеличить его защитные свойства в тестовом растворе до 15 мин. В дальнейшем токи коррозии возрастают, достигая значений фонового образца без наполнения.

Нанесение на поверхность гидрофобизирующего слоя фторопласта способствует существенному снижению токов коррозии за все время испытаний. Их значение не превышает 3 мкА/см^2 за первые 60 мин выдержки в тестовом растворе, после чего уровень токов коррозии начинает медленно возрастать. По истечении 120 мин испытаний на поверхности образцов с обработкой во фторопласте были

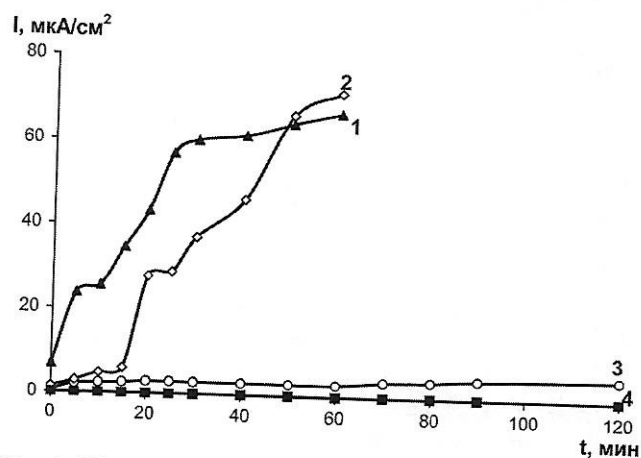


Рис. 1. Мгновенные токи коррозии сплава АМг-5 с покрытием толщиной 7 мкм: 1 — без обработки; 2 — наполнение в ИФХАН-25; 3 — обработка во фторопласте; 4 — наполнение в ИФХАН-25 и обработка в растворе фторопласта

обнаружены две-три темно-синие точки контактно выделившейся меди.

Это свидетельствует о том, что слоя фторопласта недостаточно для полной защиты ПЭО-покрытий и более длительных коррозионных испытаний покрытия с такой обработкой не выдержат. Только наполнение в растворе ингибитора коррозии и последующая обработка покрытия в растворе фторопласта позволяет снизить токи коррозии на образцах до значений в несколько сотых мкА/см^2 . По истечении времени испытания на таких покрытиях контактно выделившейся меди обнаружено не было.

Увеличение толщины покрытия вплоть до 40 мкм позволяет немного повысить их защитные свойства (рис. 2) — до 5 мин в случае покрытий толщиной 10 и 20 мкм и до 20 мин для покрытий толщиной 35 и 40 мкм . Фактически, аналогичного эффекта можно добиться за счет наполнения покрытия толщиной 7 мкм в растворе ингибитора

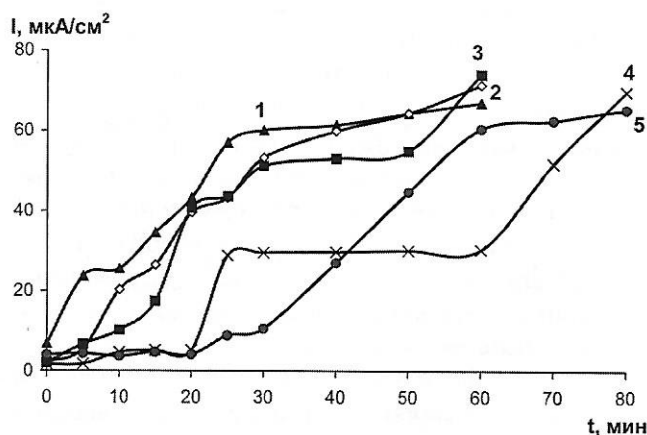


Рис. 2. Мгновенные токи коррозии сплава АМг-5 с покрытиями толщиной, мкм: 1 — 7; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 35; 5 — 40

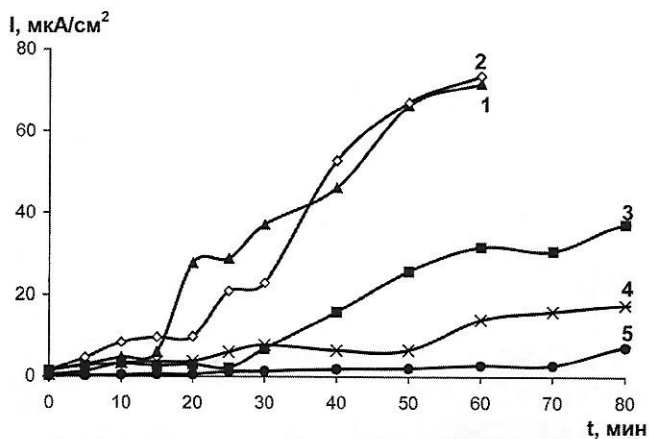


Рис. 3. Мгновенные токи коррозии сплава АМг-5 с покрытиями, наполненными в растворе ингибитора ИФХАН-25, толщиной, мкм: 1 — 7; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 35; 5 — 40

ИФХАН-25, что экономически выгоднее в сравнении с энергетическими затратами на наращивании оксидной пленки в течение 60...90 мин.

При этом более толстые покрытия по-прежнему являются пористыми, о чем свидетельствует эффект увеличения их защитных свойств после наполнения в растворе ингибитора ИФХАН-25. Как видно из рис. 3, время до появления первых очагов контактно выделившейся меди составляет: 20 мин для покрытия толщиной 10 мкм , 25...30 мин — 30 мкм , 50 мин — 35 мкм , 70 мин — 40 мкм . Видимо, решающую роль в увеличении защитных свойств покрытия играет именно проникновение ингибитора внутрь оксидной пленки, а не его адсорбция на ее поверхности.

Наиболее же полная защита в тестовом растворе, как и в случае покрытия толщиной 7 мкм , достигается при совместной обработке покрытий в растворе ингибитора ИФХАН-25 и фторопласта (рис. 4). При этом уровень токов коррозии для всех исследуемых оксидных пленок примерно одинаков и не превышает 0,1 мкА/см^2 .

Данные коррозионных испытаний подтверждают результаты ускоренных тестов по измерению токов коррозии (таблица). Так, на образцах покрытий без обработки первые коррозионные поражения были зафиксированы уже на 2—5-е сутки испытаний. Причем даже наполнение образца с покрытием толщиной 7 мкм в растворе ингибитора ИФХАН-25 позволяет увеличить это время до 13 сут., что в 2,5 раза превышает время до появления первых питтингов на образце покрытия толщиной 40 мкм , но без обработки.

Подтверждается предположение о том, что пленка фторопласта не сможет защитить ПЭО-покрытие на длительный срок. Эффект от ее

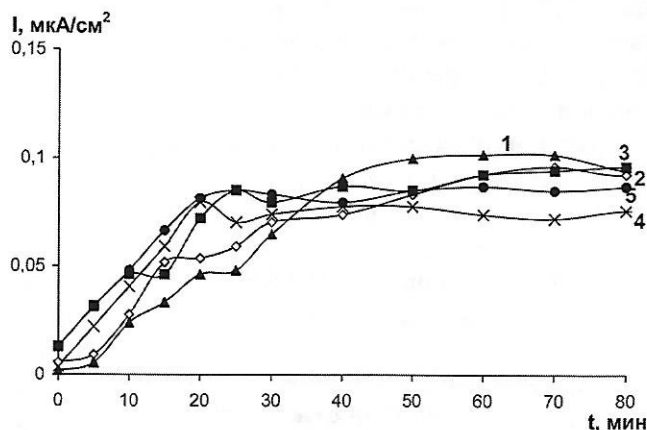


Рис. 4. Мгновенные токи коррозии сплава АМг-5 с покрытиями, наполненными в растворе ингибитора ИФХАН-25 и обработанными в растворе фторопласта, толщиной, мкм: 1 — 7; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 35; 5 — 40

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

несения — увеличение защитных свойств в 2–2,5 раза, тогда как адсорбция ингибитора коррозии ИФХАН-25 по всей толщине оксидной пленки увеличивает время до появления первых коррозионных поражений в 5–6 раз.

Еще больше в условиях коррозионных испытаний выдерживают покрытия, обработанные совместно ингибитором ИФХАН-25 и фторопластом, — вплоть до 42 сут в случае покрытий толщиной 30...40 мкм. Можно предположить, что здесь действует эффект «запирания» ингибитора внутри покрытия, и он начинает работать уже после того, как снижается защита от пленки фторопласта.

Выводы

1. Наполнение покрытий ингибитором коррозии является определяющим фактором увеличения их защитной способности во всем диапазоне их толщин.

2. Наибольшими защитными свойствами обладают ПЭО-покрытия, наполненные в растворе ингибитора коррозии и обработанные в растворе фторопласта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куликов И.С., Вашенко С.В., Каменев А.А. Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Белорусская наука, 2010. 232с.
- Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоа. Владивосток: Дальнаука, 1999. 233 с.
- Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
- Гордиенко П.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоа. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232с.
- Казанцев И.А., Кривенков А.О. Технология получения композиционных материалов микродутовым оксидированием: монография. Пенза: Информационно-издат. центр ПГУ, 2007. 240 с.
- Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283–292.
- Erohin A.L., Nie Y., Leyland A., Matthews A., Denay S.J. // Surface Coating Technology. 1999. Vol. 122. P. 73.
- Cupta P., Touhounfeld G., Daigle O.E., Ribacov D. // Surface Coating Technology. 2007. Vol. 201. P. 8746.
- Kai Wang et al. // Eungsun Bion. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. Vol. 19. P. 866.
- Гордиенко П.С., Супонина А.П., Харченко У.В., Буланова С.Б., Василенко О.С. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 4. С. 37–42.
- Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 8. С. 42–48.

Результаты коррозионных испытаний

Толщина покрытия, мкм	Обработка	Время до появления первых коррозионных поражений, сут.
7	Без обработки	2
	ИФХАН-25	13
	Фторопласт	5
	ИФХАН-25 + фторопласт	25
10	Без обработки	2
	ИФХАН-25	24
	Фторопласт	5
	ИФХАН-25 + фторопласт	35
30	Без обработки	3
	ИФХАН-25	27
	Фторопласт	8
	ИФХАН-25 + фторопласт	42
35	Без обработки	5
	ИФХАН-25	27
	Фторопласт	8
	ИФХАН-25 + фторопласт	42
40	Без обработки	5
	ИФХАН-25	29
	Фторопласт	11
	ИФХАН-25 + фторопласт	42

12. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 5. С. 42–47.
13. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталар Д.В., Цветников А.К., Минаев А.Н. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 7. С. 32–36.
14. Кузнецов Ю.А., Олейник С.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 38–42.
15. Зимица Ю.М., Кузнецов Ю.А., Олейник С.В. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 7. С. 44–46.
16. Кузнецов Ю.А., Олейник С.В., Каримова С.А., Павловская Т.Г. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 10. С. 42–48.
17. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузнецов Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 11. С. 36–42.
18. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузнецов Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 11. С. 35–39.
19. Пат. РФ № 2263164. Способ нанесения защитных покрытий на алюминий и его сплавы / Ин-т химии ДВО РАН, авторы Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л. // Бюл. 2005. № 30.
20. Ануфриев Н.Г., Комарова Е.Е., Смирнова Н.Е. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 1. С. 42–48.
21. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.-Y.: Plenum Press. 1996. 283 p.
22. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П., Гаврилова С.В. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 10. С. 24–28.