

КОРРОЗИЯ: материалы, защита

12

2016

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".

Русскоязычная версия журнала включена в базу Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.

Главный редактор

академик РАН А.Ю. ЦИВАДЗЕ

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф.

Ю.И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия

АВДЕЕВ Я.Г., д-р хим. наук, доц.

АЛЦЫБЕЕВА А.И., д-р техн. наук, проф.

АНДРЕЕВ Н.Н., д-р хим. наук

БАННЫХ 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

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: 105215, Москва,

9-я Парковая ул., д. 60

e-mail: admin@nait.ru

http://www.nait.ru

Тел./факс: (495) 995-45-23,

(495) 988-98-67

© ООО «Наука и технологии», 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

- Моисеева Л.С., Айсин А.Е. Исследование причин
ускоренного коррозионного разрушения нефтяных
ЭЦН-скважин..... 1
- Сюз Вэй, Ольшанский В.М., Волков С.В.
Импедансные характеристики заземлителей..... 9

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

- Лакатош-Варшаны М. Электрохимия
в нанотехнологиях..... 22
- Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А.,
Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М.
Защитные свойства наполненных
триалкокисиланами ПЭО-покрытий на магниевом
сплаве МА-8..... 29
- Каменева А.Л., Кичигин В.И., Клочков А.Ю. Роль
фазового состава и строения многослойных
покрытий с чередующимися слоями нитридов
титана и циркония в повышении коррозионной
стойкости твердого сплава ВК8 в 3%-ном растворе
NaCl 34

ИНФОРМАЦИЯ

- Промышленные выставки и конференции в 2017 г. 43
- Указатель статей, опубликованных в журнале
«Коррозия: материалы, защита» в 2016 г. 44

Защитные свойства наполненных триалкоксисиланами ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА-8

С.В. Олейник¹, канд. хим. наук, В.С. Руднев^{2,3}, 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 (ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4
e-mail:oleynik@ipc.rssi.ru

²ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН», 690022, г. Владивосток, 100-летия Владивостоку просп., 159
e-mail:rudnevvs@ich.dvo.ru

³ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», 690022, г. Владивосток, ул. Суханова, 8
Статья поступила в редакцию 15.07.2016.

Покрyтия, полученные методом плазменно-электролитического окислирования (ПЭО), на магниевых сплавах обладают высокой пористостью, что существенно снижает их коррозионную стойкость. Одним из способов увеличения их противокоррозионных свойств является наполнение. Эффективным наполнителем могут служить силаны, которые формируют барьерные слои на близких по химической природе ПЭО-покрытиях, полученных в силикатных электролитах. В связи с этим изучено влияние наполнения триалкоксисиланами ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 на их защитные свойства и показано, что наноразмерные пленки из продуктов гидролиза силанов эффективно защищают ПЭО-покрытия после их предварительной обработки в растворе щелочи.

Ключевые слова: магниевые сплавы, ПЭО-покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии.

Введение

Развитие методов плазменно-электролитического окислирования (ПЭО) способствовало разработке технологий формирования защитных покрытий на магниевых сплавах [1]. В зависимости от состава электролита такие покрытия состоят из оксидов, силикатов или алюминатов магния. Модифицирование этих покрытий оксидами церия, ниобия или циркония способствует повышению их коррозионной стойкости [2–4], однако сквозная пористость и трещины, которыми характеризуются такого рода покрытия, значительно снижают их защитные свойства в агрессивных средах.

Для улучшения стабильности защитного действия ПЭО-покрытий их дополнительно обра-

батывают в растворах фосфатов или силикатов, а также формируют барьерные слои полимеров [5–11]. Альтернативой таким методам усиления защитных свойств ПЭО-покрытий могут служить органические соединения, которые способны прочно адсорбироваться на их пористом субстрате и образовывать труднорастворимые комплексы: сульфонаты [12, 13], 8-оксихинолин [13, 14] и азолы [15–17].

Возможность значительного увеличения коррозионной стойкости ПЭО-покрытий на магниевом сплаве была ранее продемонстрирована при их наполнении ингибиторами коррозии карбоксилатного типа [18]. Другим эффективным наполнителем таких покрытий могут служить силаны, которые могут формировать барьерные слои на близких по химической природе ПЭО-покрытиях, полученных в силикатных электролитах.

В связи с этим в данной работе изучено влияние наполнения триалкоксисиланами ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 на их защитные свойства.

Методика эксперимента

Покрyтия получали на плоских образцах (20×50×1 мм) магниевом сплаве МА-8. Перед окислированием образцы обрабатывали механически, чтобы снять заусеницы на торцах, шлифовали поверхность с целью удаления заводской защитной смазки, промывали, сушили при комнатной температуре и непосредственно перед окислированием обезжировали этиловым спиртом.

Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы марки «ХЧ»: силикат натрия 5-водный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, алюминат натрия NaAlO_2 , гидроксид натрия NaOH , фторид натрия NaF . Из указанных солей готовили два рабочих электролита: силикатный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10,6 г/л) + NaOH (2 г/л) + NaF (2 г/л) и алюминатный NaAlO_2 (41 г/л) + NaOH (10 г/л). При приготовлении соответствующего электролита каждую соль отдельно растворяли в дистиллированной воде, а затем растворы сливали при перемешивании.

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

Формирование покрытий на сплаве магния МА8 в силикатном электролите проводили в гальваностатическом режиме при постоянной эффективной плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин. Для формирования покрытий в алюминатном электролите применяли анодный режим с последовательно протекающими импульсами тока эффективной плотностью $I_a = 0,1 \text{ А/см}^2$ и $I_a = 0,01 \text{ А/см}^2$, длительностью импульсов 0,1 с. Покрытия в алюминатном электролите получали в течение 30 мин. После оксидирования образцы с покрытиями промывали проточной водой, ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе. Толщину сформированных покрытий оценивали с помощью вихревого толщиномера ВТ-201 (Россия).

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При анализе рентгенограмм использована программа поиска EVA с банком данных PDF-2.

Наполнение покрытий проводили при погружении образцов на 1 ч в растворы с ингибиторами коррозии (60...100 °С).

Анодные поляризационные кривые на образцах (рабочая поверхность $0,5 \text{ см}^2$) снимали в боратном буферном растворе (ББР, pH 7,36), содержащем 0,01 М NaCl при $t = 20 \pm 2 \text{ °С}$ в стандартной трехэлектродной ячейке. Вспомогательным электродом служил пирографит, а потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного

хлоридсеребряного электрода с последующим пересчетом в шкалу нормального водородного электрода. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала свободной коррозии, устанавливающегося после 20...30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913—90 в камере влажности Г-4 (15 сут.) проводили при следующих условиях — 8 ч образцы находились в камере при 100%-ной относительной влажности и $t = 40 \text{ °С}$, а последующие 16 ч — при комнатной температуре, что приводило к обильной конденсации влаги на образцах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Толщина и фазовый состав покрытий приведены в табл. 1. По данным рентгенофазового анализа, в покрытиях, сформированных в алюминатном электролите, содержатся фазы MgAl_2O_4 и MgO . В покрытиях, полученных в силикатном электролите, — Mg_2SiO_4 (форстерит) и MgO .

Как было показано ранее, исследуемые ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА-8, как силикатные, так и алюминатные, содержат многочисленные сквозные поры, достигающие подложки. Это подтверждается тем, что исходный потенциал коррозии покрытий в хлоридсодержащем боратном буферном растворе (pH 7,4) соответствует потенциалу коррозии магниевых сплавов без покрытия.

Дополнительное оксидирование ПЭО-покрытий в концентрированном растворе щелочи, в том числе с добавлением окислителей в случае покрытий, полученных в силикатном электролите, и в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-1 в случае покрытий, полученных в алюминатном электролите, позволяет частично решить эту проблему (рис. 1). Однако вновь образованный слой оксида в порах достаточно тонкий и не обеспечивает хорошие защитные свойства. Вероятно, усилить противокоррозионные свойства исследуемых покрытий можно, создав на поверхности барьерный слой или пленку. Это можно реализовать с помощью силанов.

Силаны долгое время используют в промышленности для создания адгезионного подслоя для

1. Толщина и фазовый состав покрытий

Электролит	Покрытие	
	Толщина, мкм	Фазовый состав
Алюминатный	$27,6 \pm 2,0$	MgAl_2O_4 ; MgO
Силикатный	$36,0 \pm 3,0$	Mg_2SiO_4 ; MgO

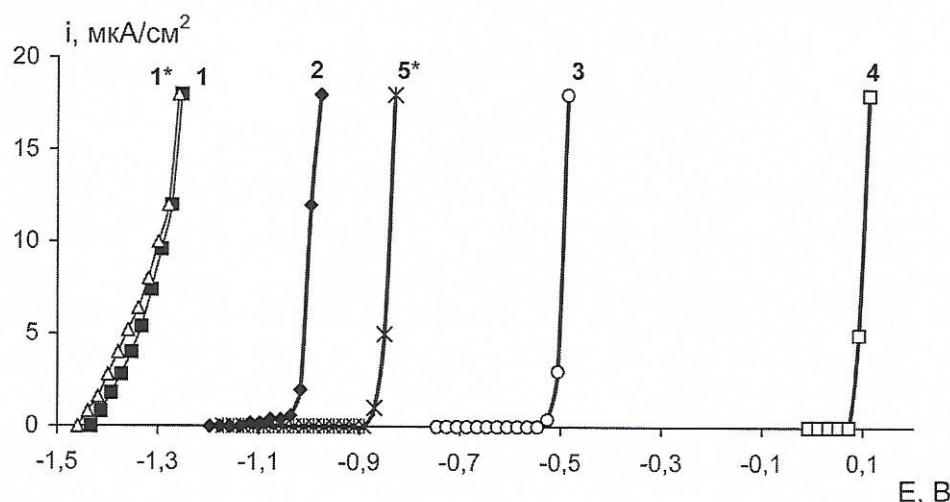


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые магниевого сплава МА-8 в ББР, содержащем 0,01 М NaCl (рН 7,4), с силикатным и алюминатным (*) ПЭО-покрытиями без обработки (1) и с обработкой: 2 — NaOH; 3 — NaOH + NaNO₃; 4 — NaOH + KMnO₄; 5* — ИФХАНАЛ-1

лакокрасочных покрытий. Они образуют из паровой или водной фазы на поверхности металлов тонкие наноразмерные пленки, обладающие барьерными свойствами. Это достигается за счет самопроизвольной реакции гидролиза силанов, когда на поверхности металла, образуются силоксановые (Si—O—Si) и металл-силоксановые (Me—O—Si) ковалентные связи. В [16] показано, что триалкосиланы могут эффективно пассивировать сталь и алюминиевые сплавы, однако в [17] говорится о том, что в случае магния силаны не столь эффективны. Однако это касается только чистого металла, а не толстых оксидных пленок.

В настоящей работе исследовали три моно-триалкокисилана.

Название	Химическая формула ТАС
Винилтриметоксисилан (ВТС)	$H_2C=CH-Si(-O-CH_3)_3$
3-Аминопропилтриэтоксисилан (Агм-9)	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-Si(-O-C_2H_5)_3$
Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТС)	$H_2N-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(-O-CH_3)_3$

ПЭО-покрытия наполняли силанами из горячих спиртовых растворов в течение 40 мин. Это, по-видимому, позволяет не просто сформировать барьерную пленку на поверхности покрытия, но и плотно заполнить силоксановыми соединениями многочисленные поры. Как видно из анодных поляризационных кривых силикатных ПЭО-покрытий (рис. 2), такая обработка эффективнее многократной обработки в растворе щелочи с окислителем и ингибитором коррозии.

Все три исследованных силана сдвигают потенциал питтингообразования в положительную

сторону до 1,6 В, что почти на 3,0 В больше, чем у покрытия без обработки, а область пассивного состояния при этом расширяется до 1,4 В. В [19] показано, что смесь силанов с карбоксилатными ингибиторами позволяет существенно повысить противокоррозионные свойства карбоксилатов, по-видимому, за счет формирования совместных адсорбционных слоев. Для оксидных пленок на магнелии этот эффект также имеет место, но совместное действие силанов и карбоксилата намного ниже, чем индивидуальных силанов.

Можно предположить, что на оксидных пленках на магнии, в отличие от чистого металла, конкурентная адсорбция двух веществ проявляет себя в большей степени, поэтому лучший результат дает именно заполнение пор оксидной пленки труднорастворимыми силоксановыми соединениями, а не формирование сложного адсорбционного слоя из двух веществ.

В случае алюминатных ПЭО-покрытий, где невозможна предварительная обработка оксидной пленки в растворе щелочи, положительный эффект достигается только для 3-аминопропилтриэтоксисилана (Агм-9). Тогда как другие силаны, по-видимому, плохо адсорбируются на такой вид покрытия. На рис. 2 видно, что пленка из продуктов гидролиза Агм-9 также, как и для силикатных ПЭО-покрытий, дает больший защитный эффект, чем наполнение в растворе карбоксилатного ингибитора коррозии или при совместном действии карбоксилата и силана.

Как оказалось, на алюминатном ПЭО-покрытии увеличить действие силана можно за счет родственного ему по химической природе высокомолекулярного жидкого стекла. Предварительная обработка

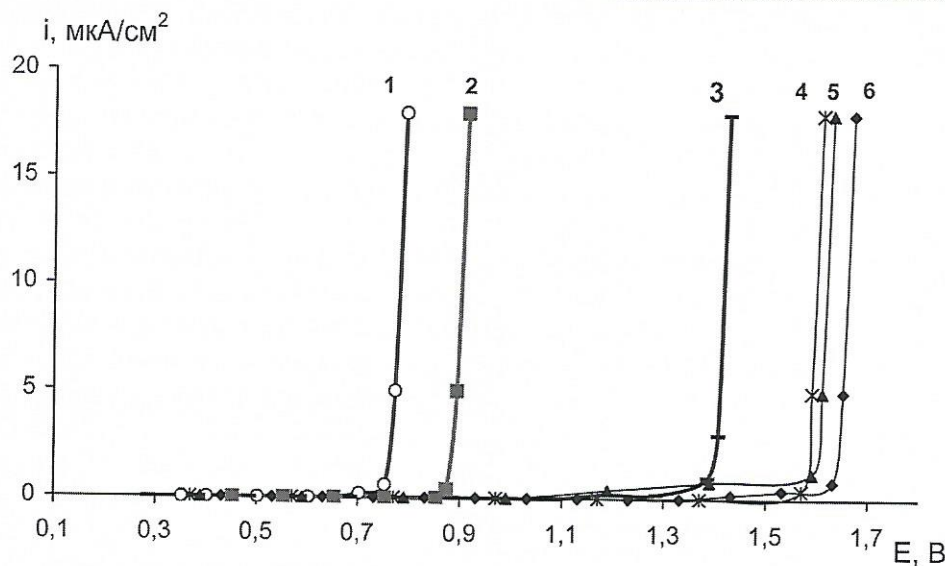


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые магниевого сплава МА-8 в ББР, содержащем 0,01 М NaCl (рН 7,4), с силикатным ПЭО-покрытием с обработкой:
1 — NaOH + карбоксилатный ингибитор (КИ); 2 — NaOH + КИ и Агм-9; 3 — NaOH + KMnO_4 (дважды) $\Rightarrow$ NaOH + КИ; 4 — NaOH $\Rightarrow$ ВТС; 5 — NaOH $\Rightarrow$ АЭАПТС; 6 — NaOH $\Rightarrow$ Агм-9

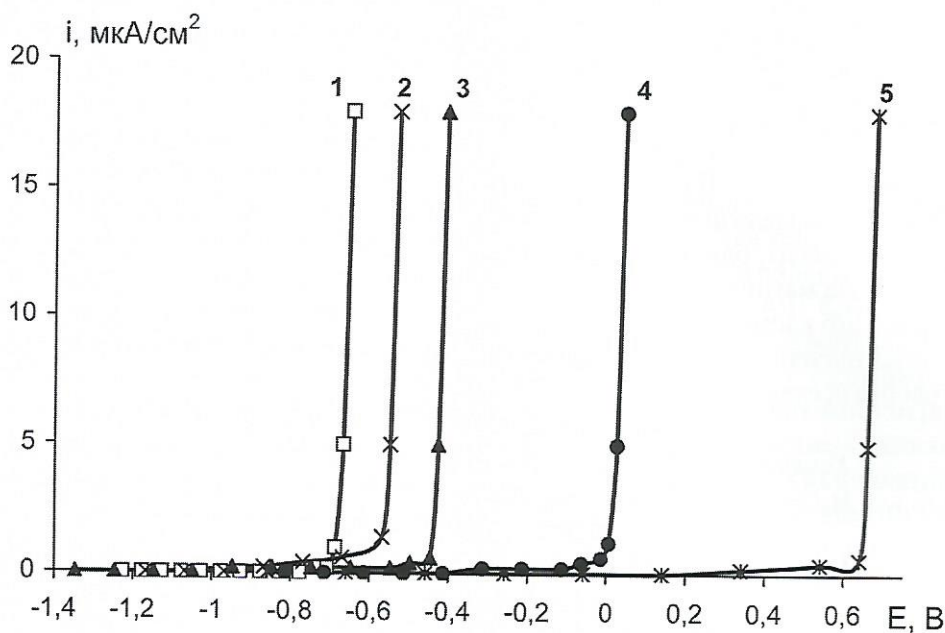


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые магниевого сплава МА-8 в ББР, содержащем 0,01 М NaCl (рН 7,4), с аллюминатным ПЭО-покрытием с обработкой:
1 — КИ; 2 — КИ и Агм-9; 3 — Агм-9; 4 — жидкое стекло (10%); 5 — жидкое стекло (10%) $\Rightarrow$ Агм-9

образцов в 10%-ном растворе жидкого стекла с последующим созданием на поверхности силикатной пленки позволяет расширить область пассивного состояния аллюминатного ПЭО-покрытия до 1,5 В (рис. 3).

Результаты коррозионных испытаний (табл. 2) соответствуют результатам поляризационных измерений. Для силикатных ПЭО-покрытий обработка в растворах силанов дает максимально возможный эффект среди всех исследованных обработок — образцы выдерживают в камере влажности Г-4

до 8 сут. Для аллюминатных ПЭО-покрытий результат аналогичный, но в случае двойной обработки покрытия — в растворе жидкого стекла, а затем в растворе силанов. Следует отметить, что тонкая наноразмерная пленка из продуктов гидролиза силана по защитным свойствам не уступает толстой (2 мкм) пленке из фторопласта.

Выводы

1. Наноразмерные пленки из продуктов гидролиза исследованных силанов эффективно защи-

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

2. Результаты коррозионных испытаний образцов сплава МА-8 с ПЭО-покрытиями в камере влажности Г-4

Обработка	Время до появления первых питтингов, сут.
<i>Силикатные ПЭО-покрытия</i>	
Без обработки	1
NaOH	2
NaOH+карбоксилатный ингибитор	5
Нанесение слоя фторопласта	5
NaOH+ KMnO ₄ (дважды) => NaOH+ карбоксилатный ингибитор	7
Обработка в растворах силанов	8
<i>Алюминатные ПЭО-покрытия</i>	
Без обработки	2
Карбоксилатный ингибитор	3
АГМ-9	3
Нанесение слоя фторопласта	4
Жидкое стекло	4
Жидкое стекло => АГМ-9	7

щают силикатные ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА-8 после их предварительной обработки в растворе щелочи.

2. В случае алюминатных ПЭО-покрытий на том же сплаве наибольший защитный эффект дает наполнение покрытий в растворе высокомолекулярного жидкого стекла с последующей обработкой в растворе силана АГМ-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Снежко Л.А., Руднев В.С. Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2014. 160 с.
- Ardelean H., Frateur L., Zanna S., Atrous A., Marcus P. // Corros. Sci. 2009. Vol. 51. P. 3030—3038.
- Liu F., Shan D., Song Y., Han E.H., Ke W. // Corros. Sci. 2011. Vol. 53. P. 3845—3852.
- Lim J.T.S., Ryu H.S., Hong S.-H. // Corros. Sci. 2012. Vol. 62. P. 104—111.
- Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 206. P. 4692—4703.
- Shi P., Ng W.F., Wong M.H., Cheng F.T. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 469. P. 286—292.
- Malayoglu U., Tekin K.C., Shrestha S. // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 1793—1798.
- Lamaka S.V., Knornschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 55. P. 131—141.
- Song G.-L. // Surf. Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 3618—3625.
- Li Z., Jing X., Yuan Y., Zhang M. // Corros. Sci. 2012. Vol. 63. P. 358—366.
- Guo X., Du K., Guo Q., Wang Y., Wang F. // Corros. Sci. 2012. Vol. 65. P. 367—375.
- Frignani A., Grassi V., Zanotto F., Zucchi F. // Corros. Sci. 2012. Vol. 63. P. 29—39.
- Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. // Corros. Sci. 2010. Vol. 52. P. 1603—1609.
- Galio A.F., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Muller I.L., Ferreira M.G.S. // Surface & Coatings Technology. 2010. Vol. 204. P. 1479—1486.
- Karavai O.V., Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Taryba M.G., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 5401—5406.
- Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А. // Коррозия: материалы и защита. 2014. № 11. С. 23—34.
- Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Коррозия: материалы и защита. 2015. № 11. С. 26—35.
- Олейник С.В., Руднев В.С., Кузнецов Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. // Коррозия: материалы и защита. 2015. № 10. С. 39—45.
- Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1915—1922.