

УДК 620.197.3

С.В. Фроленкова, М.І. Донченко

## ВПЛИВ ОКСОАНІОНІВ НА АНОДНУ І ХІМІЧНУ ПАСИВАЦІЮ СТАЛІ В СЛАБОМІНЕРАЛІЗОВАНІЙ ВОДІ

### Вступ

Ефективним способом захисту сталі від корозійного руйнування в рідких середовищах є пасивація, яка дає можливість зменшувати швидкість корозії на кілька порядків. Серед інгібіторів, які викликають самовільну пасивацію маловуглецевих сталей і заліза в нейтральних водних розчинах, широко відомі оксоаніони – хромати та нітрити. Але такі пасиватори є токсичними й екологічно небезпечними, тому використання їх має супроводжуватися спеціальними запобіжними заходами, стічні води з їх вмістом потребують знешкодження і спеціальної утилізації. Крім того, відомо, що маловуглецева сталь схильна до пітингоутворення в розчинах хроматів [1] і нітритів [2]. Тому актуальним залишається питання рівноцінної заміни їх у різних розчинах, наприклад у слабомінералізованій воді, яка використовується в замкнених охолоджувальних системах.

Для вибору оксоаніонів-пасиваторів необхідно знати електрохімічну поведінку сталі у воді, яка використовується в реальних умовах експлуатації виробів. Кількісні і якісні оцінки корозійного процесу отримують із поляризаційних кривих сталі. Аналіз літературних даних показує, що відомостей щодо електрохімічної поведінки вуглецевої сталі в слабомінералізованій воді практично немає. Це пояснюється складністю відтворення отриманих результатів, яка, в свою чергу, пов'язана з рядом труднощів, що виникають у процесі дослідження: по-перше, – мала електропровідність розчинів; по-друге, – зміна рН під час зняття поляризаційних кривих, а звідси й різний хід пасиваційного процесу. Тому найчастіше в літературі наводяться дані щодо процесу анодного розчинення металів у нейтральних буферних розчинах. Але додавання буферуючих добавок істотно впливає на хід анодних кривих. Так, в карбонат-гідрокарбонатному буфері [3–5] струм розчинення сталі в активній області в два рази менший за такий же в ацетатному буфері [6]. Це може бути пов'язано з накопиченням на поверхні сталі малорозчинних сполук заліза різного скла-

ду, які й викликають гальмування корозійного процесу. Хід анодної кривої в боратному буфері взагалі принципово відрізняється від кривих, отриманих в інших нейтральних розчинах [7, 8]. Тому дані щодо електрохімічної поведінки сталі в буферних розчинах некоректно використовувати для прогнозування корозії в реальних нейтральних розчинах.

### Постановка задачі

У даній статті поставлена задача проведення електрохімічних досліджень безпосередньо в слабомінералізованій воді із застосуванням прийомів для врахування омичного опору розчинів і стабілізації їх кислотності. Порівняння пасивувальної дії оксоаніонів різної природи в слабомінералізованій воді дасть змогу визначити можливість використання їх як інгібіторів корозії сталі в цьому середовищі.

### Методика експерименту

Дослідження проводились на сталі марки 08кп. Для оцінки пасивувальних властивостей інгібіторів було вибрано запропонований ГОСТ 9.502–82 розчин такого складу: 0,319 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,3 г/л  $\text{NaHCO}_3$  + 0,5 г/л  $\text{CaCl}_2$  (модельна вода). Для вивчення впливу хлорид-іонів використовувався той же розчин без додавання  $\text{CaCl}_2$ : 0,319 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,3 г/л  $\text{NaHCO}_3$  (фоновий розчин).

Як інгібітори корозії пасивувального типу використовувались іони оксигенних кислот, зокрема іони хромату, перманганату, ванадату, вольфрамату, молібдату, бромату, іодату або їх комбінації. Розчини готувались на дистильованій воді введенням неорганічних речовин кваліфікації "хч" чи "чда". Для вивчення та порівняння пасивувальної дії оксоаніонів у фоновий розчин вводили добавки однакової концентрації. Виходячи з попередньо отриманих даних про самовільну пасивацію сталі в дистильованій воді під дією 0,5 г/л ( $2,42 \cdot 10^{-3}$  М) молібдату натрію, саме таку концентрацію добавок вибрали для дослідження електрохімічної поведінки сталі у фоновому розчині. Кислотність розчинів, яку вимірювали іономіром ЕВ-74, становила рН = 7,6–8,0.

Поляризаційні криві отримували в потенціодинамічному режимі із швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с, використовуючи потенціостат ПИ-50-1.1 та самописець ПДА-1. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлор-срібного

електрода порівняння. За стаціонарний потенціал електрода брали значення, яке встановлювалось після витримки сталі в досліджуваному розчині протягом 10 хв. Для вилучення омичної складової при знятті поляризаційних кривих використовували методику трьох капілярів. Згідно з цією методикою, до поверхні сталевого зразка підводили зафіксовані на різній відстані ( $x_i$ ) три капіляри, кожний з яких вмикався у вимірювальний ланцюг із своїм електродом порівняння. За дійсне значення електродного потенціалу брали величину, отриману екстраполяцією кривої  $E_i-x_i$  до перетину з координатою  $x_i=0$ . Через малу електропровідність розчину катод доводилося розміщати на невеликій відстані від анода. Для зменшення перемішування розчину бульбашками водню використовувався катод з площею, яка значно перевищувала площу анода, що забезпечувало невисоку катодну густину струму. Об'єм розчину був досить великий (200 мл при площі анода  $1 \text{ см}^2$ ) – з метою підтримання стабільної величини рН в процесі поляризації. І все ж таки величина рН зростала на 0,2–0,3 одиниці за рахунок виділення водню на катоді. Тому аноди, як і розчини, замінювались на нові після кожного дослідження. Показники корозії визначались масометричним методом і розраховувались за такою формулою:

$$K_{\text{кор}} = \frac{\Delta m}{S \tau} [\text{г/см}^2 \cdot \text{год}], \quad (1)$$

де  $\Delta m$  – втрати маси зразка впродовж випробувань, г;  $S$  – робоча площа поверхні зразка,  $\text{см}^2$ ;  $\tau$  – термін експозиції, год.

Коефіцієнт гальмування  $\gamma$  та ступінь захисту від корозії  $Z$  обчислювались за формулами:

$$\gamma = \frac{K_{\text{кор}}}{K'_{\text{кор}}}, \quad (2)$$

де  $K_{\text{кор}}$  і  $K'_{\text{кор}}$  – швидкість корозії в розчині без та з інгібітором, відповідно;

$$Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100\% = \frac{K_{\text{кор}} - K'_{\text{кор}}}{K_{\text{кор}}} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Масові показники корозії перераховувались на струмові одиниці відповідно до закону Фарадея за формулою

$$i_{\text{кор}} = \frac{K_{\text{кор}}}{1,042} [\text{А/см}^2], \quad (4)$$

де 1,042 – електрохімічний еквівалент заліза  $\text{Fe}^{2+}$  [г/А·год].

### Оксоаніони металів V–VI груп періодичної системи

Стаціонарний потенціал сталі у фоновому розчині становить  $E_{\text{ст}} \approx -0,7 \text{ В}$ . Анодна крива у відсутності хлоридів має вигляд, типовий для металів, що підлягають пасивації (рис. 1). Критична густина струму пасивації ( $i_{\text{кр}}$ ) становить  $i_{\text{кр}} = 6,3 \text{ мА/см}^2$  для вибраної швидкості зміщення потенціалу, потенціал повної пасивації –  $E_{\text{п.п}} \approx 0,5 \text{ В}$ .

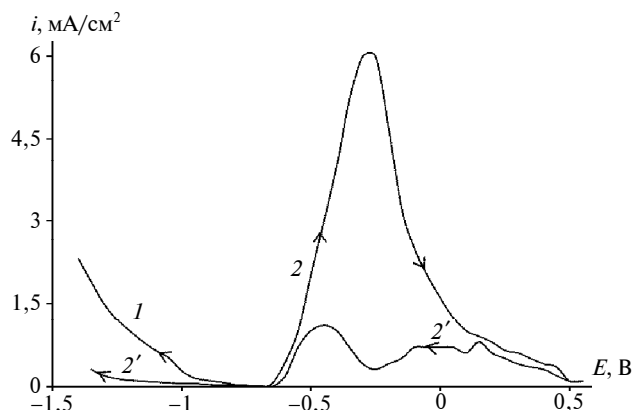
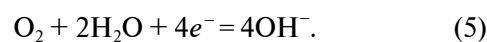


Рис. 1. Катодна (1) і анодні (2, 2') поляризаційні криві сталі в розчині 0,319 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,3 г/л  $\text{NaHCO}_3$ ; хід кривих: 1, 2 – прямий; 2' – зворотний

Зворотний хід поляризаційної кривої свідчить про те, що пасивна плівка, яка утворюється при додатних значеннях потенціалу, відновлюється не повністю: струм анодного розчинення менше, ніж при знятті прямого ходу. При потенціалі  $E < -0,7 \text{ В}$  на зворотній кривій спостерігається катодний струм. На катодній кривій до потенціалу  $E = -0,9 \text{ В}$  існує ділянка граничного струму  $i_{\text{гр}} \sim 0,05 \text{ мА/см}^2$  (див. рис. 1). Така величина добре узгоджується із швидкістю дифузії молекул кисню в неперемішуваних розчинах у повітряній атмосфері [9]. Саме цей процес зазвичай є лімітуючою стадією корозії сталі в нейтральних розчинах. Середня швидкість корозії сталі за 10 діб, визначена масометричним методом, виявилась дещо меншою, ніж граничний струм відновлення кисню. Можливо, це пов'язано з утворенням плівок продуктів корозії, які мають певні захисні властивості. При наявності  $\text{CaCl}_2$  може проявлятися також інгібуюча дія іонів кальцію, наприклад, у результаті утворення нерозчинного гідроксиду  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [10] при підключенні приелектродного шару в результаті реакції:



Найвідомішим пасиватором у нейтральних розчинах є хромат. При введенні добавки хромоту у фоновий розчин відбувається зміщення стаціонарного потенціалу сталі до значення  $-0,5$  В (рис. 2). На анодній кривій спостерігається зменшення швидкості розчинення сталевго електрода поблизу стаціонарного потенціалу. Але хромат при вибраній концентрації ( $2,42 \cdot 10^{-3}$  М) перешкоджає переходу сталі в пасивний стан. Крім того, виникнення гістерезису при знятті зворотного ходу свідчить про можливість появи пітингу на поверхні сталевго електрода, що узгоджується з літературними даними [11].

На зворотному ході анодної кривої струми розчинення сталі більші, ніж у фоновому розчині без добавок. Таким чином, на відміну від загальновідомих даних про пасивувальні властивості добавка хромоту в концентрації  $2,42 \cdot 10^{-3}$  М не забезпечує самопасивації сталі у фоновому розчині.

Схожу поведінку сталі зумовлюють і перманганати (рис. 3). У фоновому розчині з добав-

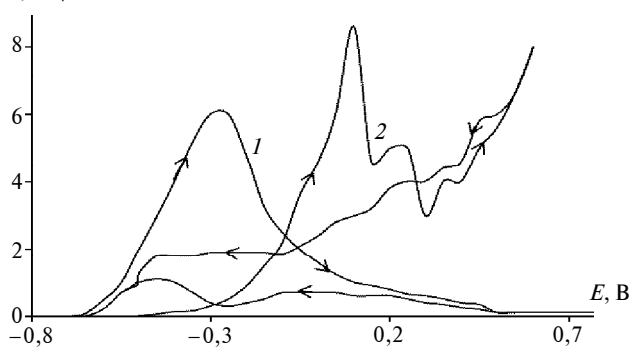


Рис. 2. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині без добавки (1) та з добавкою  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (2)

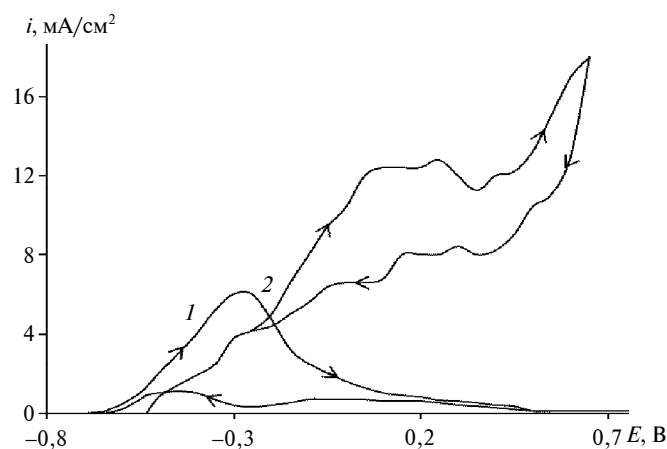


Рис. 3. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині без добавки (1) та з добавкою  $\text{KMnO}_4$  (2)

кою перманганату стаціонарний потенціал сталі становить  $-0,53$  В. На анодній кривій переходу сталі в пасивний стан взагалі не відбувається. Максимальний струм розчинення сталевго електрода в 2,5 рази більший, ніж в чистому розчині, тобто перманганат стимулює анодне розчинення сталі в слабомінералізованій воді.

Добавки ванадату амонію та вольфрамату натрію (рис. 4) дещо сильніше гальмують анодне розчинення сталі. Вони суттєво зміщують стаціонарний потенціал в позитивний бік і зменшують критичний струм пасивації сталі. У розчині з добавкою  $\text{VO}_3$  спостерігається зменшення  $i_{\text{кр}}$  до величини порядку  $i_{\text{кр}} = 1,32$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  та струму розчинення в пасивному стані до  $i_{\text{п.п}} = 0,1$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

На відміну від ванадату на анодній кривій сталі у фоновому розчині з добавкою вольфрамату (див. рис. 4) спостерігається великий струм розчинення сталі в пасивному стані. Це може бути пов'язано з пробоем пасивної плівки або з утворенням пітингу на поверхні сталевго електрода [12].

Молібдат забезпечує утворення найбільш стабільної анодної пасивної плівки (рис. 5). Характерним є зміщення потенціалу повної пасивації до  $E_{\text{п.п}} = -0,3$  В, тобто розширення інтервалу потенціалів пасивного стану сталі. Струм розчинення в пасивній області також дещо менший при наявності добавки, ніж без неї.

Зворотний хід анодної кривої в розчині з молібдатом свідчить про відсутність активації при змищенні потенціалу в негативний бік до від'ємних значень – сталь залишається пасивною протягом всієї поляризаційної кривої. Анодний струм зменшується й досягає нуля при потенціалі  $-0,1$  В. Виникає катодний струм порядку  $0,1$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , який відображає суму процесів відновлення розчиненого кисню, водню та самого

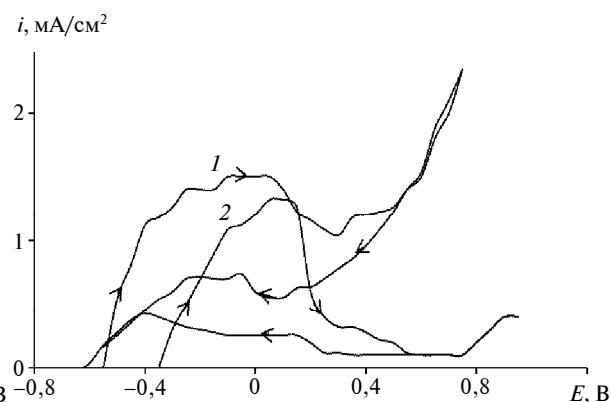


Рис. 4. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині з добавками  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (1) і  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (2)

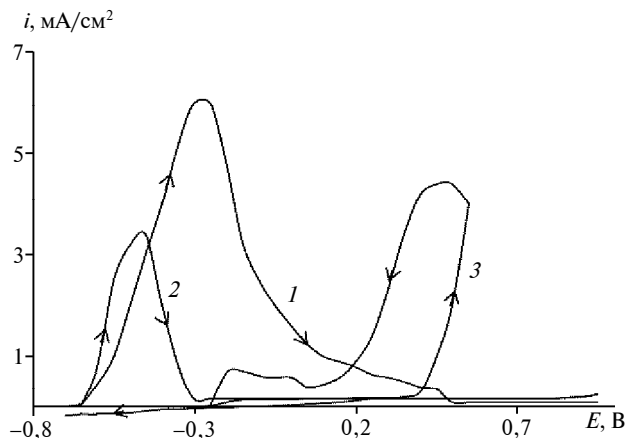


Рис. 5. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині без добавки (1) та з добавками  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (2) і  $\text{KBrO}_3$  (3)

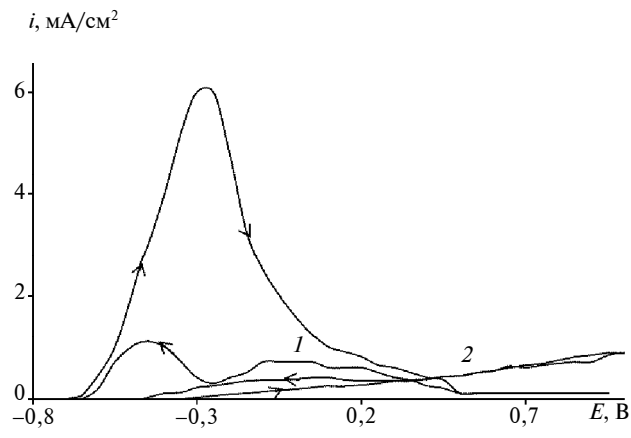


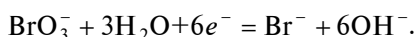
Рис. 6. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині без добавки (1) та з добавкою  $\text{KIO}_3$  (2)

молібдату. Таким чином, добавка молібдату полегшує пасивацію сталі і стабілізує пасивну плівку в більшій мірі, ніж інші оксоаніони.

Методом електронної дифракції було встановлено [13], що полегшення анодної пасивації сталі при додаванні в нейтральний розчин молібдату натрію пов'язано з його введенням у структуру пасивної плівки. Сполуки молібдену(VI) модифікують оксидну плівку на залізі, утворюючи нерозчинний комплекс виду  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Це стабілізує оксидну плівку і перешкоджає її розчиненню.

### Оксоаніони галоїдів

Дія бромату, доданого у фоновий розчин, принципово відрізняється від впливу на поведінку сталі інших добавок (див. рис. 5). Бромат сприяє самовільній пасивації (самопасивації) сталі: стаціонарний потенціал суттєво зміщується в позитивний бік, а на анодних кривих немає ділянки активного розчинення. Але при потенціалі  $+0,4$  В відбувається пробій пасивної плівки і різке збільшення анодного струму. При знятті зворотного ходу кривої спостерігається "петля", характерна для пітингоутворення. Така дія броматів може бути пов'язана з утворенням активуючих галогенідів за реакцією



Введення в розчин добавки йодату калію викликає зміщення стаціонарного потенціалу сталі в позитивний бік до величини  $E_{\text{ст}} = -0,35$  В і самопасивацію сталі (рис. 6), як і у випадку бромату. При анодній поляризації струм розчинення сталі в пасивному стані дещо зростає і перевищує такий у розчині без добавок окиснювачів, але на відміну від бромату йодат не призводить до

пробою пасивної плівки; на зворотному ході кривої активація сталі відсутня.

Таким чином, можна зробити висновок, що ефективна пасивувальна дія галоїдних оксоаніонів пов'язана з їх високими окиснювальними властивостями і здатністю до відновлення. Бромати, відновлюючись, значно прискорюють катодний процес у широкій області потенціалів: виконується умова хімічної пасивації металів, тобто швидкість катодної реакції деполізації перевищує критичну анодну густину струму пасивації металу. У нейтральних розчинах ця умова реалізується за рахунок великої швидкості сумарного катодного процесу відновлення водню і бромату [14], в нітратних розчинах – аніонів нітрату і бромату [15]. Молібдати в нейтральних розчинах не відновлюються, а їх пасивувальна дія проявляється за рахунок адсорбції, гальмування анодної реакції і введення в оксидні шари нерозчинних сполук заліза з молібденом(VI).

### Порівняння пасивувальної дії оксоаніонів

Порівнюючи вплив оксоаніонів у концентрації  $2,42 \cdot 10^{-3}$  М на анодну поведінку сталі в слабкомінералізованій воді, можна зробити такі висновки:

- хромати і перманганати не тільки не забезпечують самопасивації, а й перешкоджають анодній пасивації сталі;
- окиснювачі, центральним атомом у молекулах яких є галогени, викликають самопасивацію маловуглецевої сталі;
- ванадати і молібдати полегшують перехід сталі в пасивний стан;
- вольфрамати, хоча суттєво гальмують анодне розчинення сталі, не спричиняють стійкої

анодної пасивації в нейтральному середовищі; крім того, вони здатні викликати появу пітингу;

- найбільш стабільна плівка на поверхні сталі формується при наявності молібдатів.

Отримані дані заперечують уявлення, що найсильнішим пасиватором сталі є хромат. Справді, в розчині слабмінералізованої води пасивувальна концентрація молібдату натрію  $C_n$  виявилася набагато нижчою, ніж хромату натрію (рис. 7, 8). Найменша концентрація  $C_n$  характерна для бромату.

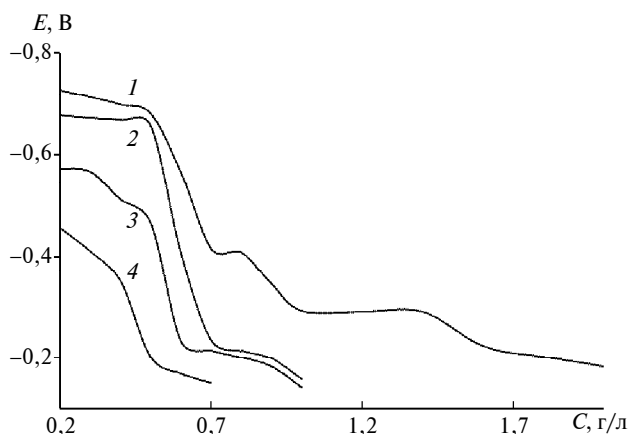


Рис. 7. Вплив концентрації добавки оксоаніонів на стаціонарний потенціал сталі в розчині слабмінералізованої води; добавка: 1 –  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; 3 –  $\text{KIO}_3$ ; 4 –  $\text{KBrO}_3$

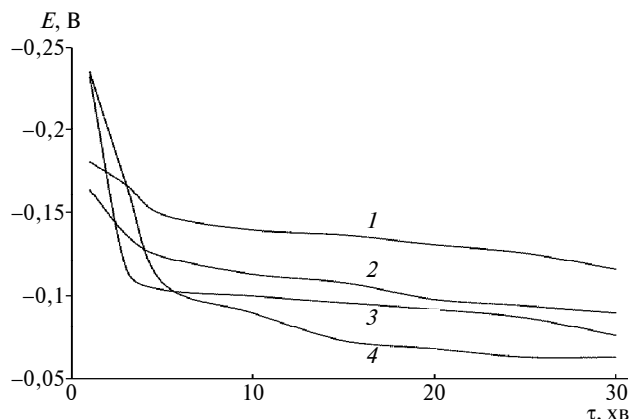


Рис. 8. Зміна в часі потенціалу в процесі самопасивації сталі в розчині слабмінералізованої води з добавками оксоаніонів; пасивувальна концентрація добавки, г/л: 1 –  $2,0 \text{ Na}_2\text{CrO}_4$ ; 2 –  $0,7 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ ; 3 –  $0,6 \text{ KIO}_3$ ; 4 –  $0,5 \text{ KBrO}_3$

### Суміші оксоаніонів

Серед запропонованих оксоаніонів найефективнішими пасиваторами виявилися бромати та йодати. Але бромат натрію здатний викликати пітингову корозію сталі [16]. Крім того, тривалі (десять і більше діб) корозійні масометричні випробування свідчать про те, що при невеликих концентраціях бромату, попри первинну пасивацію, сталь з часом активується і інгібуючий ефект зникає (таблиця). Для нівелювання такого ефек-

Таблиця. Показники корозії сталі в розчині слабмінералізованої води з добавками

Добавка	Концентрація добавки, г/л	Час випробувань, год	$K$ , г/см <sup>2</sup> ·год	$i$ , мА/см <sup>2</sup>	$\gamma$	$Z$ , %
Без добавки	–	168	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	–	–
$\text{CaCl}_2$	0,5	168	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	1,26	20,63
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0,5	168	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1,53	34,64
$\text{KBrO}_3$	0,5	48	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	14,6	93,15
$\text{KBrO}_3$	0,5	168	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	1,30	23,08
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0,5	48	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	89,23	98,88
$\text{KBrO}_3$	0,1					
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0,5	168	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,81	44,75
$\text{KBrO}_3$	0,1					
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0,5	168	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	91,8	99,1
$\text{KIO}_3$	0,1					
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0,5	240	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	500	99,8
$\text{KIO}_3$	0,1					

ту в розчині слабмінералізованої води було зроблено спробу використання як пасиватора суміші оксоаніонів галоїдів із молібдатом натрію, який показав себе як ефективний стабілізатор пасивної плівки.

На анодних кривих у фоновому розчині з додаванням суміші  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{KBrO}_3$  (рис. 9)

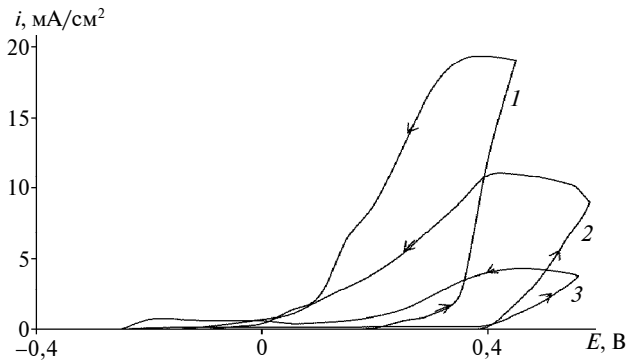


Рис. 9. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині з добавками оксоаніонів; добавка, г/л: 1 – 0,5  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0,05 \text{KBrO}_3$ ; 2 – 0,5  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0,1 \text{KBrO}_3$ ; 3 – 0,404  $\text{KBrO}_3$

при знятті прямого ходу спостерігається зменшення струмів розчинення сталі з підвищенням концентрації бромату, зворотного – збільшення струмів у кілька разів. Таким чином, хоча бромат і сприяє самопасивації сталі і гальмує корозію в перші дві доби (див. таблицю), він не гарантує стабільності пасивної плівки в часі, тобто є небезпечним інгібітором при концентрації  $\leq 0,5 \text{ г/л}$ . У цих умовах навіть додаткове введення в розчин добавки молібдату не здатне забезпечити стійкий пасивний стан.

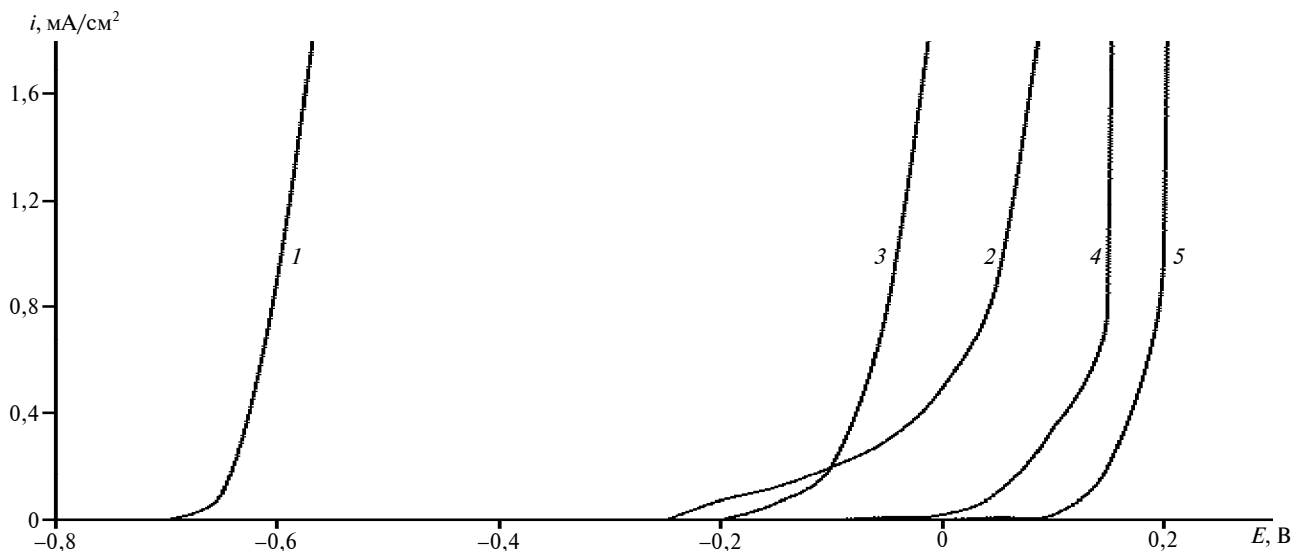


Рис. 11. Анодні поляризаційні криві сталі в розчині модельної води з добавками оксоаніонів; концентрація добавок, г/л: 1 – 0; 2 – 0,5  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; 3 – 0,518  $\text{KIO}_3$ ; 4 – 0,3  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0,1 \text{KIO}_3$ ; 5 – 0,5  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0,1 \text{KIO}_3$

Йодат калію не має згаданого вище недоліку бромату. В розчині слабмінералізованої води з додаванням молібдату натрію і йодату калію при знятті анодних кривих прямий та зворотний ходи повністю збігаються (рис. 10):  $\text{KIO}_3$  забезпечує

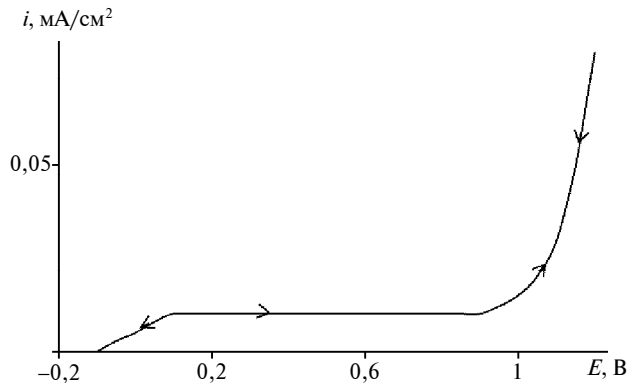


Рис. 10. Прямий і зворотний хід анодних поляризаційних кривих сталі у фоновому розчині з добавками 0,5 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  та 0,1 г/л  $\text{KIO}_3$

самопасивацію сталі, а добавка  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  підтримує пасивний стан і малу швидкість розчинення сталі ( $i_{\text{п.п}} = 0,01 \text{ mA/cm}^2$ ). Це свідчить про те, що пасивна плівка на поверхні сталевого електрода є стійкою і її захисні властивості повинні підвищуватися з часом. Цей факт підтверджують і масометричні корозійні дані (див. таблицю).

При додаванні в розчин слабмінералізованої води хлориду кальцію в кількості 0,5 г/л (модельна вода) стаціонарний потенціал сталі суттєво не змінюється порівняно із значенням, отриманим у фоновому розчині без  $\text{CaCl}_2$ , але на анодній поляризаційній кривій перехід сталі в пасивний стан не спостерігається (рис. 11). Вве-

дення індивідуальних добавок молібдату натрію та йодату калію в розчин модельної води викликає зміщення стаціонарного потенціалу сталі в позитивний бік до  $E_{ст} = -0,24$  В та  $E_{ст} = -0,20$  В, відповідно, але при анодній поляризації затримки підйому кривих не відбувається.

Використання суміші оксоаніонів – молібдату та йодату – викликає не лише зміщення стаціонарного потенціалу сталі до позитивніших значень ( $E_{ст} = -0,06$  В), а й суттєву затримку підйому кривої – пробою пасивної плівки під впливом хлорид-іонів (див. рис. 11). Із збільшенням концентрації молібдату натрію потенціал підйому кривої зміщується в позитивний бік.

У зв'язку з високими захисними властивостями і малими концентраціями компонентів суміш молібдату натрію та йодату калію доцільно рекомендувати для використання як інгібітора корозії сталі в замкнених системах водного охолодження. Застосування броматів у даному випадку не рекомендується через можливість пітингової корозії та активації сталі. Але бромати можуть бути перспективними як пасиватори (в комбінації з молібдатом) для короткочасної обробки сталі і формування конверсійних покриттів з метою подальшого захисту сталі від атмосферної корозії.

## Висновки

Порівняння впливу оксоаніонів різної природи при однаковій їх мольній концентрації на анодне розчинення і пасивацію сталі показало, що на відміну від традиційних уявлень про найефективнішу пасивувальну дію хроматів останні при малих концентраціях ( $2,42 \cdot 10^{-3}$  М) не тільки не забезпечують самопасивацію нелегованої сталі в слабомінералізованій воді, але й перешкоджають її анодній пасивації.

Найефективнішими пасиваторами виявилися оксоаніони, центральним атомом в яких є галоген ( $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ), а найбільш стабільні плівки формуються під дією молібдатів. Суміші молібдатів з йодатами практично повністю захищають сталь від корозії в слабомінералізованій воді впродовж тривалого часу: при терміні випробувань 168–240 діб ступінь захисту перевищує 99%.

Одержані результати досліджень можуть бути корисними для розвитку теоретичних уявлень стосовно синергетичної дії інгібіторів пасивувального типу різної природи як в нейтральних, так і в кислих або лужних середовищах. Виявлення ефекту післядії пасиваційних процесів робить перспективним створення екологічно безпечних розчинів для нанесення на метали захисних конверсійних покриттів.

С.В. Фроленкова, М.И. Донченко

ВЛИЯНИЕ ОКСОАНИОНОВ НА АНОДНУЮ И ХИМИЧЕСКУЮ ПАССИВАЦИЮ СТАЛИ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ

Исследовано влияние оксоанионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ) на анодное поведение малоуглеродистой стали в слабоминерализованной воде. Показано, что наиболее эффективными пассиваторами являются броматы и йодаты; молибдаты обуславливают высокую стабильность анодных пассивных пленок. Предложены композиции добавок, которые обеспечивают самопроизвольную пассивацию стали и могут использоваться как ингибиторы коррозии в замкнутых системах водного охлаждения.

S.V. Frolenkova, M.I. Donchenko

THE INFLUENCE OF THE OXYANIONS ON ANODIC AND CHEMICAL STEEL PASSIVATION IN POORLY MINERALIZED WATER

We study the influence of the oxyanions ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ) on the anodic behaviour of mild steel in poorly mineralized water. Through experiments performed, we demonstrate that bromates and iodates are the most effective passivators; the molybdates guarantee a high stability of the anodic passive films. We also propose the compositions of additives that ensure spontaneous chemical steel passivation, which can be used as the corrosion inhibitors in the closed circuit systems of water cooling.

1. *Cheng Y.F., Luo J.L.* Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel // *Electrochimica Acta.* – 1999. – **44**, N 17. – P. 2947–2957.
2. *Deyaba M.A., Abd El-Rehimb S.S.* Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl-ion // *Ibid.* – 2007. – **53**, N 4. – P. 1754–1760.
3. *Мусеева Л.С., Кузнецов Ю.И.* Влияние ингибиторов коррозии на пассивацию анодно-поляризованной низкоуглеродистой стали в карбонат-гидрокарбонатных средах // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – **71**. – С. 950–955.
4. *Rangel C.M., Fonseca I.T., Leitzo R.A.* Some aspects of the electrochemical behavior of mild steel in carbonate-bicarbonate solutions // *Electrochimica Acta.* – 1986. – **31**, N 12. – P. 1659–1662.
5. *Кузнецов Ю.И., Ибатуллин К.А.* Об ингибировании углекислотной коррозии стали карбоновыми кислотами // *Защита металлов.* – 2002. – **38**, № 5. – С. 496–501.
6. *Bardwell J.A., MacDougall B., Graham M.J.* Pitting of Fe in pH 7.4 acetate buffer // *Corrosion Science.* – 1991. – **32**. – P. 139–149.
7. *Frankenthal R.P.* Passivation of iron in borate buffer solution // *Electrochimica Acta.* – 1971. – **16**, N 11. – P. 1845–1857.
8. *Salvarezza R.C., Videla H.A., Arvia A.J.* The electrochemical behaviour of mild steel in phosphate–borate–sulphide solutions // *Corrosion Science.* – 1983. – **23**, N 7. – P. 717–725.
9. *Vukmirovic M.B., Vasiljevic N., Dimitrov N., Sierodzki K.* Diffusion-limited current density of oxygen reduction on copper // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – **150**, N 1. – P. 10–15.
10. *Pistorius P.C., Sandenbergh R.F.* The scanning reference electrode technique – a “corrosion microscope” // *Corros. and Coat.* – 1990. – **16**, N 5. – P. 476.
11. *Weishan Lia, Jingli Luoa.* Electric properties and pitting susceptibility of passive films formed on iron in chromate solution // *Electrochemistry Communications.* – 1999. – **1**, N 8. – P. 349–353.
12. *Silva J., Codaro E.N., Nakazato R.Z.* Influence of chromate, molybdate and tungstate on pit formation in chloride medium // *Applied Surface Science.* – 2005. – **252**, N 4. – P. 1117–1122.
13. *Розенфельд И.А., Казанский Л.И., Акимов Л.Г., Фролова Л.В.* Рентгеноэлектронное исследование неорганических ингибиторов на поверхности железа // *Защита металлов.* – 1979. – **15**, № 3. – С. 349–352.
14. *Донченко М.І., Срібна О.Г., Будько С.В., Фроленкова С.В.* Електрохімічне відновлення іонів молібдату при формуванні захисних конверсійних покриттів на сталі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Пробл. корозії та протикорозійного захисту металів.* – 2008. – Спец. вип. № 7. – С. 587–592.
15. *Донченко М.І., Фроленкова С.В., Білоусова Н.А., Срібна О.Г.* Пассивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль.* – 2007. – Спец. вип. № 6. – С. 124–129.
16. *Пон М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Пер. с англ. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд., 1990. – 232 с.

Рекомендована Радою хіміко-технологічного факультету НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
15 жовтня 2008 року