

УДК 620.197.3

С.В. Фроленкова, М.І. Донченко,
О.Г. Срібна, О.Ю. Лисенко

ОКСИДНІ КОНВЕРСІЙНІ ПОКРИТТЯ І ЇХ ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИ КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Вступ

Конверсійні покриття (КП) являють собою поверхневі шари, утворені в результаті взаємодії металу з певними компонентами спеціально підбраного розчину. Нанесення КП здійснюють як хімічним, так і електрохімічним способами. Зокрема, до процесів нанесення антикорозійних КП відносять оксидування металів, тобто утворення захисних оксидних плівок під дією окиснювачів, таких, як оксоаніони з окиснювальними властивостями (нітри, нітрати, хромати тощо). Найпоширеніший процес оксидування сталі полягає в обробці її в концентрованих лужних розчинах з добавками нітритів при температурі 125–150 °С. Отримані плівки мають товщину 0,6–0,8 мкм, чорний колір із синіми або фіолетовими відтінками і складаються, головним чином, з магнетиту Fe_3O_4 . Недоліками цього процесу, який називають воронінням, є висока температура, велика концентрація (600–800 г/л лугу + 100–300 г/л нітритів) і екологічна небезпека реагентів, необхідність багатостадійної фінішної обробки покриттів. Крім того, гарячі лужні розчини є небезпечними з точки зору можливості корозійного розтріскування сталі. Існують також кислі електроліти оксидування на основі азотнокислих солей та перекису мангану. Вони більш зручні в експлуатації, ніж гарячі лужні розчини, з точки зору техніки безпеки, але також потребують високих температур і є шкідливими для людей та довкілля.

Вдосконалення процесів оксидування розвивається в напрямку зниження температури обробки і підвищення захисної дії оксидних КП. У працях Ю.І. Кузнєцова [1] запропоновано “низькотемпературне” (96–98 °С) оксидування сталей у розчині нітрату амонію. Показано, що сталь при оксидуванні перебуває в активному стані. У такому процесі сталь розчиняється з помітною швидкістю, що призводить до накопичення шламу в розчині, а на

поверхні формується магнетитне покриття. КП просочували розчином органічного інгібітора.

У даній статті досліджується можливість використання як антикорозійних КП іншого типу оксидних плівок, а саме пасивних плівок на сталі, основу яких становлять оксиди тризарядного заліза [2–4] $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Відомо використання явища пасивації для захисту сталі від корозії у водних середовищах: легованої сталі в широкому інтервалі кислотності розчинів, маловуглецевої сталі – в нейтральних розчинах, а саме у воді. Особливістю пасиваторів є те, що вони не тільки практично повністю гальмують корозійний процес у рідких середовищах, але й часто мають післядію, а саме: пасивні плівки певний час зберігають захисну дію при перенесенні в середовище, що не містить пасиваторів [5]. Цей факт дає підґрунтя для припущення, що пасивні плівки можуть виконувати роль конверсійних покриттів для захисту сталі від атмосферної корозії. На сьогодні подібний спосіб реалізується при застосуванні летючих інгібіторів корозії або інгібітованого паперу, де передбачається наявність пасивувальної речовини на поверхні металу.

Постановка задачі

Мета даної статті – розробка “холодних” (конвертуючих) розчинів для формування і модифікації пасивних плівок на поверхні маловуглецевої сталі, які зберігають захисні властивості в умовах атмосферної корозії.

Методика експерименту

Об’єктом дослідження була вибрана маловуглецева сталь марки 08кп, яка являє собою майже чисте залізо (99,34 % Fe). Стальні зразки нарізали з фольги товщиною 100 мкм. Попередня підготовка сталі перед дослідом полягала у знежиренні, травленні та промивці. Знежирення здійснювали віденським вапном, травлення – обробкою в 20 %-ній H_2SO_4 впродовж 2–10 хв. Зважаючи на те, що краще зчеплення КП з металом-основою досягається на шорсткій поверхні (для цього в промисловості застосовують піскоструминну обробку), перед травленням у сірчаній кислоті зразки занурювали на 10 с у розчин азотної кислоти (1:1). Це не тільки створювало шорстку поверхню, а й видаляло сліди прокату на поверхні сталі і під-

вищувало відтворюваність результатів кількісних електрохімічних вимірювань.

Пасивацію здійснювали витримкою зразків у пасивувальних розчинах без використання підвищених температур і зовнішнього струму. Тривалість пасивації становила 20–60 хв. Після пасивації зразки промивали у водогінній та дистильованій воді і висушували фільтрувальним папером. Як пасиватори використовували бромати, йодати та молібдати лужних металів або амонію.

Для оцінки стійкості утворених пасивних КП зразки занурювали в дистильовану, водогінну або модельну слабомінералізовану воду (0,319 г/л Na_2SO_4 + 0,3 г/л NaHCO_3), вимірювали безструмовий потенціал і порівнювали його з таким для зразків без пасивної плівки. Про активацію сталі свідчило зміщення потенціалу у від'ємний бік до потенціалу, характерного для сталі без КП, поява рудих продуктів корозії на поверхні зразка, помутніння і пожовтіння розчину. Час до активації зразка характеризує стабільність КП.

Випробування на атмосферну корозію здійснювали, розмістивши зразки в ексикаторі, дно якого було заповнено 10 %-ним розчином NaCl або гарячим розчином водогінної води. В останньому випадку остиглу воду кожного ранку замінювали на гарячу (60 °С). Зразки витримували протягом кількох місяців, а потім стан поверхні досліджували візуально та за допомогою оптичного мікроскопа. Для кількісної оцінки атмосферної корозії застосовували модифікований метод поляризаційного опору [6].

Поляризаційні вимірювання здійснювали з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 та програматора ПР-8. Поляризаційні криві записували самописцем ПДА-1. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Як допоміжний використовували платиновий електрод. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлоросрібного електрода порівняння.

Адсорбцію оксоаніонів досліджували методом електрокапілярних кривих (ЕКК).

Мікрофотографії поверхні сталі виконували за допомогою атомно-силової мікроскопії на сканувальному зондовому мікроскопі "Solver Pro-M" в ЦККП "Лабораторія зондової сканувальної мікроскопії" Інституту магнетизму НАН України. Елементний аналіз поверхневого шару на сталі здійснено в Інституті надтвердих матеріалів НАН України мікрорентгєнівським методом на сканувальному електронному мікроскопі з мікроаналізатором SEM-103.

Обґрунтування складу розчинів для нанесення конверсійних покриттів

Формування пасивних плівок, які можна характеризувати як КП, передбачає пасивацію сталі і модифікацію пасивної плівки за рахунок введення в неї сполук, утворених за участю компонентів розчину. Основна вимога до таких КП – тривала післядія, тобто стійкість і висока захисна дія в умовах атмосферної корозії. Традиційними пасиваторами із значною післядією є хромати, які окислюють метал-основу, відновлюються до сполук Cr(III) , зумовлюють утворення нерозчинних сполук з іонами заліза та інших металів і введення їх в склад КП. Прикладом подібного процесу пасивації є хроматування срібних, цинкових та кадмієвих покриттів. Хромати широко використовуються також для антикорозійної обробки алюмінію, магнію та їх сплавів. Останнім часом інтенсивно проводяться роботи із заміни хроматних КП і токсичних хромовмісних розчинів на більш екологічно безпечні. Зокрема, у великій кількості публікацій використовуються розчини на основі іонів Cr(III) [7, 8], які є значно менш токсичні, ніж Cr(VI) , і можуть бути централізовано знешкоджені разом з іншими важкими та кольоровими металами.

Більш радикальним рішенням екологічної проблеми є повна заміна хроматів на інші оксометалати – молібдати, вольфрамати, ванадати, перманганати [9, 10]. Публікуються відомості про певні досягнення в цьому напрямку для Al , Mg , Zn , тоді як для маловуглецевої сталі розв'язання задачі утруднено. Це пов'язано з полегшенням процесів відновлення оксометалатів на електронегативних металах порівняно із залізом. Вважається, що в нейтральних розчинах оксометалати не відновлюються при потенціалах корозії заліза [11], а в кислих розчинах вони хоч і відновлюються, але не забезпечують хімічну пасивацію через велику швидкість розчинення заліза. У праці [12] показано, що перспективним шляхом заміни хроматів є використання сумішей оксогалогенідів (броматів, йодатів) з молібдатами. Причини синергетичної дії компонентів суміші можна сформулювати таким чином: оксогалогеніди забезпечують пасивацію сталі завдяки своїй високій окиснювальній здатності, а молібдати сприяють підвищенню стійкості утвореної оксидної плівки внаслідок адсорбції та введення в пасивну плівку. Саме ці ефекти використовуються в даній статті.

Крім оксоаніонів, в конвертуючий розчин доцільно ввести додаткові компоненти, що полегшують перехід сталі в пасивний стан і стабілізують оксидні КП. Виходячи з літературних даних, вибрано кілька типів добавок залежно від механізму їх дії. До першого типу належать ті, що сприяють утворенню на поверхні сталі захисних малорозчинних сполук. Як такі додаткові компоненти в нейтральні конвертуючі розчини вводили катіони цинку та кальцію, які спричиняють утворення гідроксидів, основних солей, карбонатів. За аналогічним механізмом діють двозаміщені фосфати. Катіони бісмуту, стануму [13] є джерелом утворення малорозчинних сполук і в кислих, і в нейтральних конвертуючих розчинах.

Другий тип добавок, який покращує властивості КП, це речовини, що зміщують потенціал пасивної сталі в додатний бік, що сприяє збільшенню вмісту кисню в пасивній плівці. А це в свою чергу підвищує корозійну стійкість пасивної плівки на сталі. До них належать тризарядні катіони заліза, які мають пасивувальні властивості, іони нітратів, а також галогеновмісні оксоаніони.

Третій тип добавок – речовини, що ініціюють відновлення молібдатів, наприклад, до діоксиду молібдену, стійкого до корозії. Зважаючи на те, що відновлення оксоаніонів відбувається за участю катіонів водню, до третього типу добавок слід віднести ті, що можуть

бути донорами протонів. Це катіони амонію, органічні кислоти – оцтова, винна та інші, а також двозаміщені фосфати.

Четвертий тип добавок – органічні інгібітори. В даній статті як такі добавки в деякі конвертуючі розчини вводили бензтриазол, який добре адсорбується на пасивній сталі. Але при використанні поверхнево-активних органічних добавок слід мати на увазі, що їх адсорбція може конкурувати з адсорбцією оксоаніонів, іонів гідроксилу і кисневмісних речовин, які саме утворюють оксидну пасивну плівку.

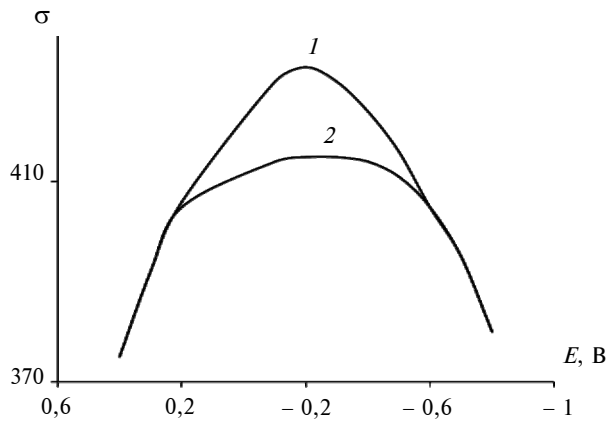
Отже, нанесення КП на маловуглецеву сталь здійснювалось у розчинах на основі нітрату або ацетату цинку, а також бури, яка й сама проявляє пасивувальні властивості. Кислотність рН розчинів, що містили іони цинку, не перевищувала 3,5 для запобігання утворення осадів основних солей цинку. Наявність молібдатів у розчинах є обов'язковою, тому що саме вони зумовлюють стабільність та післядію КП. Введення сполук молібдену в пасивні плівки підтверджується мікрорентгенівським аналізом (табл. 1), тоді як бром або йод практично відсутні в плівці.

Введення оксогалогенідів у пасивувальні розчини є необхідним тоді, коли індивідуальні добавки молібдатів не переводять сталь у пасивний стан. Це спостерігається в підкислених або сильномінералізованих розчинах.

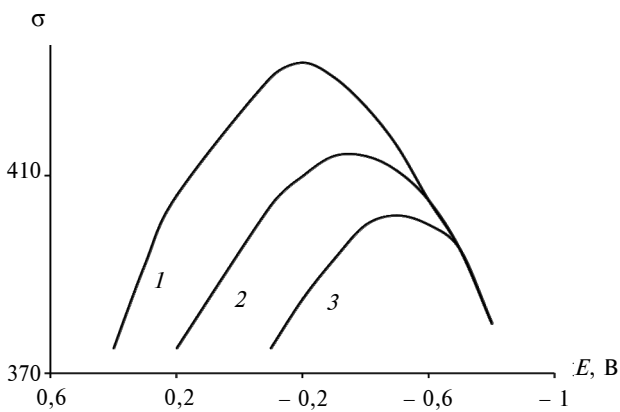
Таблиця 1. Масовий вміст модифікуючих елементів у конверсійних плівках на сталі

Склад конвертуючого розчину, г/дм ³	рН	Модифікуючі компоненти в пасивній плівці, %						
		Mo	Br	Zn	Bi	B	I	
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄	3,8 8,0	5,8	8,30	–	–	–	0,13	–
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O Na ₂ MoO ₄	3,8 3,1	9,3	2,87	–	–	–	0,08	–
Zn(CH ₃ COO) ₂ KBrO ₃ Na ₂ MoO ₄	7,5 3,0 4,0	3,5	4,44	0,08	0,25	–	–	–
Zn(NO ₃) ₂ KBrO ₃ Na ₂ MoO ₄	7,0 3,0 4,0	3,4	5,50	0,11	0,09	–	–	–
Na ₂ MoO ₄ KBrO ₃	4,0 3,0	8,7	8,44	0,08	–	–	–	–
Na ₂ MoO ₄ KIO ₃	4,0 3,0	7,1	8,12	–	–	–	–	0,02
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ Bi ₂ (SO ₄) ₃	3,8 8,0 0,01	5,9	8,30	–	–	0,21	–	–

Відмінність впливу оксометалатів та оксогалогенідів на поведінку сталі проявляється в різному вигляді – електрокапілярні криві (ЕКК) адсорбції добавок на електродах. Якщо для молібдатів характерною є адсорбція за характером речовин молекулярного типу (рис. 1, а), то для



а



б

Рис. 1. Електрокапілярні криві ртуті в $0,5M Na_2SO_4$ з добавками оксоаніонів: а – концентрація добавок (M): 1 – 0; 2 – $0,03 Na_2MoO_4$; б – концентрація добавок (M): 1 – 0; 2 – $0,03 KBrO_3$; 3 – $0,03 KIO_3$

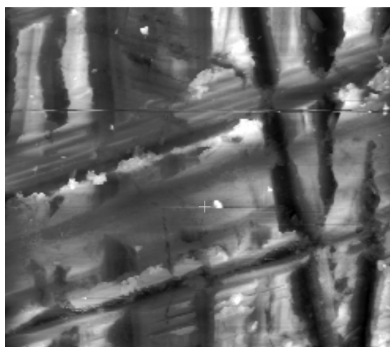
броматів та йодатів – за характером речовин аніонного типу (рис. 1, б). Зважаючи ж на введення молібдатів у пасивні плівки і більшу стабільність таких плівок [14], можна припустити, що для оксометалатів характерна специфічна або хімічна адсорбція, тоді як для галогенвмісних аніонів – фізична.

Отже, при створенні нових високоефективних та екологічно безпечних композицій для отримання захисних конверсійних покриттів з метою захисту сталі від корозійного руйнування дотримувались таких умов:

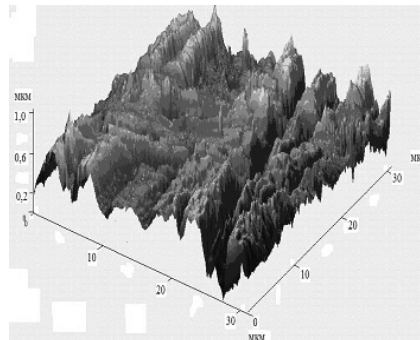
- як основні фонові компоненти конвертуючих розчинів вибирали нітрат цинку, ацетат цинку або буру, які проявляють пасивувальні властивості;
- як пасиватори використовували оксоаніони різної природи з метою переведення сталі в пасивний стан (оксоаніони галоїдів) та підвищення стійкості пасивних плівок за рахунок їх модифікації (оксометалати) або ж їх суміші для синергізму дії;
- у розчин вводили додаткові компоненти – катіони певних металів, аніони органічних кислот тощо – для підвищення стабільності та захисної дії утворених КП.

Стійкість та захисна дія пасивних КП

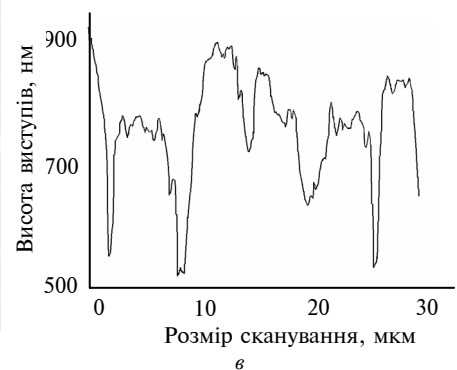
Літературні дані про товщину пасивних плівок на залізі відрізняються між собою залежно не тільки від умов їх отримання, але і від методу досліджень. Аналіз цих даних дає змогу зробити висновки, що товщина звичайно коливається в межах 10–70 нм. Природно, що такі плівки важко спостерігати навіть за допомогою електронного мікроскопа. Структуру пасивних плівок вдалося дослідити методом атомно-силової мікроскопії. На рис. 3 і 4 пока-



а



б



в

Рис. 2. Поверхня сталевих зразків (30×30 мкм) без КП після зачистки шліфувальним папером

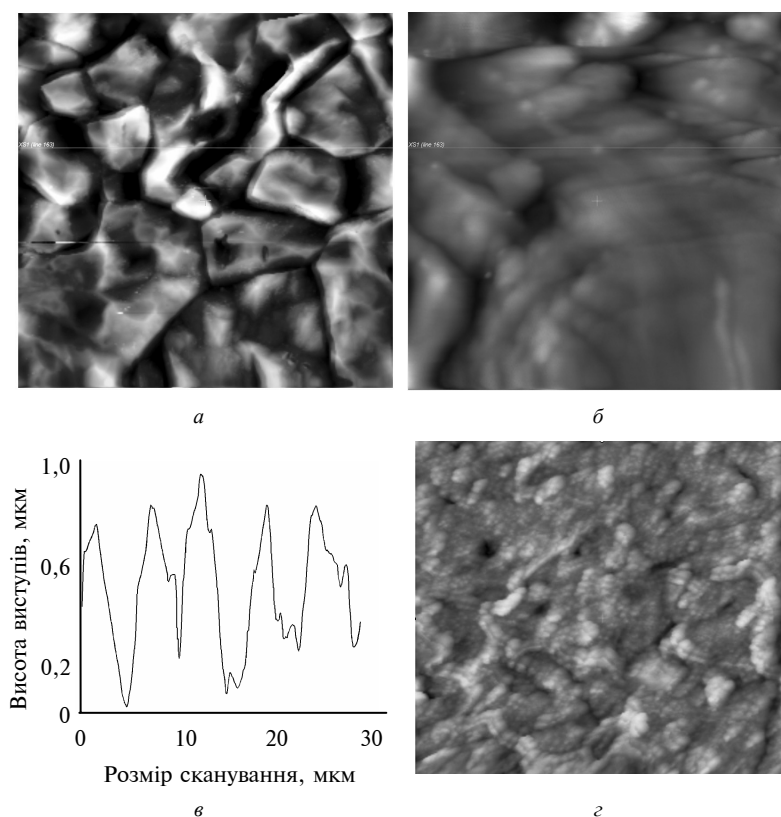


Рис. 3. Поверхня сталі з КП, нанесеними в ацетатному (а-б) та тетраборатному (в) розчинах; площа сканування: а, в, г – 30×30 мкм; б – $1,2 \times 1,2$ мкм

зано вихідну поверхню сталі, поверхню після зачистки шліфувальним папером без та з нанесеними конверсійними покриттями.

На сталі, що не підлягала попередній пасивації, відображуються прокат сталльної стрічки та канавки, утворені при шліфовці зразка (рис. 2, а). На шкалі з правого боку рисунка наведена висота нерівностей, яка відповідає певним відтінкам. Висота найбільших виступів знаходиться в межах 1,0 мкм. Це добре видно також на тривимірному зображенні (рис. 2, б). Обрізані піки на профілю поверхні (рис. 2, в) свідчать про її згладжування при зачистці.

Вигляд поверхні з КП принципово відрізняється від непасивованої. В процесі пасивації сталі на поверхні утворюються своєрідні конгломерати різної форми та величини (рис. 3, а), які складаються із ще менших частинок, що добре видно при скануванні поверхні розміром $1,2 \times 1,2$ мкм (рис. 3, а, б). Плівка особливо наростає на виступах, але сумарна товщина плівки майже не впливає на висоту нерівностей. Для оцінки товщини плівки необхідні додаткові дослідження. В тетраборатному розчині

утворюються більш рівномірні за величиною агрегати, ніж в ацетатному.

Перші відомості про післядію пасивних плівок дає порівняння потенціалу сталі в контрольному середовищі для зразків без КП та з попередньо нанесеними КП. Так, у слабомінералізованій воді потенціал зразків, що не підлягали попередній пасивації, мав величину порядку $-0,6$ В. Для зразків, запасиваних у розчинах з добавкою молібдатів, потенціал після перенесення у воду зазвичай встановлювався в межах $-0,25$ – $+0,15$ В. КП, утворені при наявності індивідуальної добавки бромату або йодату, не мають такої післядії.

Для того щоб впевнено стверджувати про збереження пасивного стану сталі в контрольному розчині, необхідно співставити значення безструмового потенціалу з анодною кривою. Електрохімічні виміри у слабомінералізованій воді показали, що при заданому потенціалі $E \geq -0,25$ В виміряні струми на сталі з КП мають порядок $0,01$ мА/см², тобто сталь залишається пасивною.

Навіть у випадку активації при $E < -0,25$ В анодний струм не перевищує $0,18$ мА/см², тоді як сталь без попередньої пасивації в таких умовах розчиняється при $i = 3-5$ мА/см².

У водогінній воді КП мають меншу стабільність, ніж у дистильованій або слабомінералізованій воді (див. рис. 4).

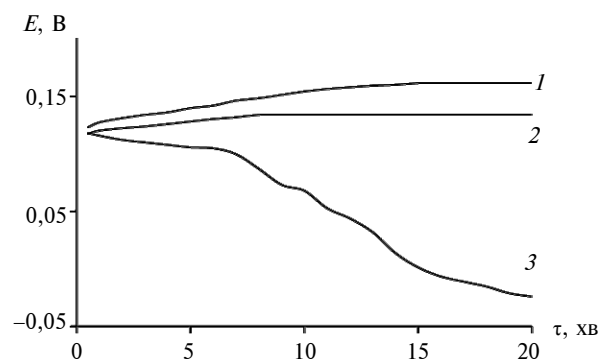


Рис. 4. Зміна в часі безструмової сталі у воді після попередньої пасивації в розчині (г/дм³): $7,5 \text{ Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3,0 \text{ KBrO}_3 + 4,0 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$; 1 – дистильована вода; 2 – слабомінералізована вода; 3 – водогінна вода

У табл. 2 наведено приклади складів розчинів для нанесення захисних КП на маловуглецеву сталь і якісні характеристики стабільності і захисної дії КП. Час витримки зразків у контрольному розчині становив 168 год. У дистильованій воді всі покриття, отримані з розроблених розчинів, зберігали антикорозійну стійкість (помічено знаком "+").

Найбільш агресивною через наявність іонів хлору відносно захисних плівок виявилася водогінна вода, в якій деякі зразки не витримували випробувань більше двох діб (-). При цьому, як свідчать масометричні випробування, швидкість корозії сталі зростає до значень, властивих для сталі без попередньої пасивації.

Слід зазначити, що пасивний стан сталі з нанесеним КП є більш стабільним при половинному, ніж при повному зануренні зразка. Якщо корозія перебуває в активному стані, то спостерігається протилежна картина. Це пояснюється відмінністю у впливі розчиненого кисню, концентрація якого підвищується при наближенні до межі розділу рідина/повітря. Для сталі з пасивним КП кисень відіграє роль пасиватора, тоді як для активної сталі він є деполіаризатором, який стимулює корозію. Це підтверджується кількісним визначенням швидкості корозії сталі.

Стійкість отриманих модифікованих конверсійних плівок у корозійній атмосфері визначали також шляхом витримки в герметизо-

Таблиця 2. Стійкість сталі в нейтральних середовищах (рН становить 6,2–6,8) та повітряній атмосфері після попередньої обробки в конвертуючих розчинах

Склад конвертуючого розчину, г/дм ³	рН	Контрольний розчин				Час до появи перших корозійних уражень, місяці	
		Спосіб занурення зразка	Дистильована вода	Слабомінералізована вода	Водогінна вода	В ексикаторі над	
						водогінною водою	10 %-ним NaCl
Ca(NO ₃) ₂ 20,0 KBrO ₃ 3,0 Na ₂ MoO ₄ 4,0	5,3	повне	+	-	-	18	10
		половинне	+	+	-		
Na ₂ MoO ₄ 4,0 KBrO ₃ 3,0	8,7	повне	+	-	-	9	4
		половинне	+	+	-		
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O 3,8 (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ 8,0 Bi ₂ (SO ₄) ₃ 0,01	5,9	повне	+	+	-	36	12
		половинне	+	+	-		
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O 3,8 Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 5,0	7,2	повне	+	-	-	14	6
		половинне	+	-	-		
Zn(NO ₃) ₂ 7,0 KBrO ₃ 3,0 Na ₂ MoO ₄ 4,0	3,4	повне	+	+	-	36	11
		половинне	+	+	+		
Zn(CH ₃ COO) ₂ 7,5 KBrO ₃ 3,0 Na ₂ MoO ₄ 4,0	3,5	повне	+	+	+	36	12
		половинне	+	+	+		
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O 3,8 (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ 8,0	5,8	повне	+	+	+	18	10
		половинне	+	+	+		
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O 3,8 Na ₂ MoO ₄ 3,1	9,3	повне	+	+	+	7	4
		половинне	+	+	+		
Na ₂ MoO ₄ 4,0 KIO ₃ 3,0	7,1	повне	+	+	+	18	6
		половинне	+	+	+		

ваній ємності над водогінною водою в умовах конденсації вологи або над розчином 10 %-ного хлориду натрію. Зовнішній вигляд зразків із найефективнішими КП залишався незмінним впродовж 6–12 місяців (див. табл. 2). Стійкість КП при атмосферній корозії підтверджує кількісний метод поляризаційного опору. Для не пасивованих зразків величина поляризаційного опору (R_p) в умовах конденсації вологи становила 2–3 кОм, тоді як для зразків з КП ця величина збільшувалася до 5–8 кОм. Розрахунки швидкості корозії з отриманих даних показують, що ступінь захисту сталі від атмосферної корозії за допомогою розроблених КП досягає 96–99 %.

Переваги нових КП над традиційними полягають у використанні неагресивних екологічно безпечних розчинів без підвищених температур. Тонкі модифіковані пасивні оксидні КП не заважають подальшій обробці сталі після зберігання її в атмосферних умовах, не потребують видалення плівок для проведення наступних операцій і не змінюють властивостей поверхні сталі.

Висновки

Оксидні плівки, модифіковані сполуками молібдену (або інших металів V–VII груп періодичної системи), які отримані методом пасивації маловуглецевої сталі, класифіковані як окремий тип конверсійних покриттів, здатних тимчасово захищати сталь від атмосферної корозії. Показано, що у випадку недостатньої пасивувальної дії оксометалатів необхідним є використання суміші їх з оксогалогенідами. Для підвищення стабільності та захисної дії КП запропоновано ряд додаткових складових конвертуючих розчинів, які відрізняються за механізмом дії. Доведено, що післядія молібдатів зумовлена їх необоротною адсорбцією і введенням у склад пасивної плівки. Захисна дія розроблених КП підтверджена лабораторними випробуваннями в контрольних розчинах та в умовах атмосферної корозії.

Подальшим напрямком підвищення стійкості при захисних властивостях КП може бути їх формування при накладанні зовнішньої поляризації та застосування другої стадії обробки в інгібуючих або гідрофобізуючих розчинах.

С.В. Фроленкова, М.І. Донченко, О.Г. Срибная,
О.Ю. Лисенко

ОКСИДНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И
ИХ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ КОРРОЗИИ
МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Обоснована возможность использования процессов химической пассивации малоуглеродистой стали под действием оксоанионов элементов V–VII групп периодической системы для формирования модифицированных оксидных пленок, которые можно классифицировать как КП, устойчивые в условиях атмосферной коррозии. Предложено ряд растворов для нанесения КП и проведена оценка их стойкости и защитного действия. Методом электрокапиллярных кривых установлена адсорбционная способность броматов и молибдатов. Методом атомно-силовой микроскопии исследовано поверхность образцов с нанесенными КП.

S.V. Frolenkova, M.I. Donchenko, O.G. Sribna,
O.Yu. Lisenko

OXIDE CONVERSION COATINGS AND ITS PROTECTIVE PROPERTIES IN MILD STEEL CORROSION

We demonstrate the possibility of chemical passivation of mild steel under the influence of oxoanions of the V–VIIth elements of the periodic system in order to form modified films, classified as conversion coatings and stable at atmospheric corrosion. We also suggest a series of solutions for conversion coatings deposition and estimate their stability and corrosion resistance. Employing the electrocapillary curves method, we determine the bromates and molybdates' adsorption ability. Utilizing the atomic – force microscopy, we investigate the samples' surface with the plated conversion coatings.

1. Кузнецов Ю.И., Макаров Д.А., Вершок Д.В. Ускоритель оксидирования стали в растворах нитрата аммония // Защита металлов. – 2004. – 40, № 1. – С. 7–10.
2. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.
3. Murauma Y., Satoh T., Uchida S. etc. Effects of hydrogen peroxide on intergranular stress corrosion cracking of

- stainless steel in high temperature water // *J. Nucl. Science and Technol.* – 2002. – 39, N 11. – P. 1199–1206.
4. *Фетисов Г.П.* Материаловедение и технология металлов / Под ред. Г.П. Фетисова. – М.: Высш. шк., 2001. – 482 с.
 5. *Mercer A.D.* Some views on the corrosion mechanisms of inhibitors in neutral solutions // *Mater. Perform.* – 1990. – 29, N 6. – P. 45–49.
 6. *Герасименко Ю.С., Білоусова Н.А.* Метод подвійної поляризації для визначення швидкості корозії в умовах дифузійного контролю // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2001. – 37, № 4. – С. 92–96.
 7. *Пат. WO2009020097(A1) JP, МКИ C23C22/53; C23C22/60.* Corrosion-resistant trivalent-chromium chemical conversion coating and solution for trivalent-chromium chemical treatment Inoue Manabu, Kimitaka, Nagata Go etc. – № WO2008JP63963; Заявл. 04.08.08; Опубл. 12.02.09.
 8. *Пат. MX2007014838(A) США, МКИ C23C22/53; C23C22/34.* Trivalent chromium conversion coating and method of application thereof: Diaddario Leonard, Storer Gregory; Proper Bradley J – Ravco Inc [Us]. – MX20070014838; Заявл. 26.11.07; Опубл. 21.02.08.
 9. *Донченко М.І., Мордюк С.В., Срібна О.Г., Редько Р.М.* Стабільність та захисна дія пасивуючих плівок на маловуглецевих сталях // *Вісн. НТУ “ХПІ”.* – 2005. – № 15. – С. 55–58.
 10. *Донченко М.І., Фроленкова С.В., Мотронюк Т.І., Герасименко Ю.С.* Оцінка захисних властивостей пасивних плівок з використанням боратного буфера як контрольного середовища // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. № 5. Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів.* – 2006. – № 5. – С. 400–404.
 11. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
 12. *Фроленкова С.В., Донченко М.І.* Вплив оксоаніонів на анодну та хімічну пасивацію сталі в слабомінералізованій воді // *Наукові вісті.* – 2008. – № 6. – С. 119–126.
 13. *Пат. 16735 України, МПК (2006) C 23 F11/04.* Інгібітор пасивувального типу для захисту маловуглецевої сталі від корозії у кислих нітратних розчинах / М.І. Донченко, О.Г. Срібна, С.В. Фроленкова, Р.М. Редько.; заявник і володар патенту НТУУ “КПІ” – № u200602591; Заявл. 10.03.2006; Опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.
 14. *Фроленкова С.В., Донченко М.І., Лисенко О.Ю.* Утворення оксидних конверсійних плівок в розчинах на основі бури // *Вісн. НТУ “ХПІ”.* – 2008. – № 32. – С. 168–172.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
23 травня 2009 року