

На правах рукописи

Чугунов Дмитрий Олегович

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ
УСИЛЕНИЯ ЕЕ ПАССИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ИНГИБИТОРАМИ**

специальность 05.17.03 - «Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Кузнецов Юрий Игоревич

Заведующий лабораторией физико-химических основ ингибирования коррозии металлов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Официальные оппоненты:

Бережная Александра Григорьевна, д.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Южный федеральный университет».

Кашковский Роман Владимирович, к.х.н., начальник лаборатории физико-химического моделирования и профилактики коррозионно-механического разрушения объектов ЕСГ, ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Гамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»

Защита состоится « » _____ 202_ года в час. на заседании диссертационного совета Д.002.259.01 в актовом зале ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, 31 корп.4.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

Автореферат диссертации разослан « » месяц 202_ г.

Копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте по адресу: t.aslamazova@yandex.ru

Учёный секретарь диссертационного совета Д.002.259.01,
кандидат химических наук Т.Р. Асламазова

Актуальность работы:

Применение ингибиторов коррозии (ИК) является одним из наиболее доступных и универсальных методов противокоррозионной защиты. Обычно ИК вводят в коррозионную среду, но для предотвращения атмосферной коррозии можно предварительно сформировать на поверхности металлов его защитную пленку из раствора или газовой фазы. Пленка ИК обладает очень малой толщиной и практически не влияет на дальнейшие технологические процессы. В связи с этим ИК удобны, в первую очередь, для временной и межоперационной защиты металлических изделий. Применение нетоксичных соединений и снижение концентрации компонентов ингибирующих составов за счет комбинирования наиболее эффективных реагентов, усиливающих действие друг друга, позволяет снизить нагрузку на окружающую среду и затраты на защиту изделий.

Хорошо известные ИК окислительного типа (хроматы, нитриты и т.п.) в настоящее время по экологическим соображениям практически не применяются. В качестве пассиваторов находят применение нетоксичные составы на основе солей карбоновых кислот, азолов, аминов. Наноразмерные пленки, образуемые этими соединениями способны эффективно защищать металлы в атмосферных условиях. Кроме того, развиваются новые подходы к получению таких пленок на металлах и сплавах, позволяющие получать более стойкие покрытия, в частности, за счет послойной адсорбции различных ИК.

В этом отношении представляет интерес использование нетоксичных и хорошо растворимых в воде фосфонатов для конструирования на поверхности металла наноразмерного защитного покрытия. Фосфонаты хорошо известны как ИК углеродистых сталей, изделия из которых часто нуждаются в защите от атмосферной коррозии. Однако вопрос их применения для защиты именно от атмосферной коррозии остается малоизученным. Кроме того, способность фосфонатов образовывать прочно связанные с поверхностью металлов труднорастворимые комплексы можно использовать для создания пленок послойным методом. Модифицирование поверхности фосфонатами может сделать ее более активной для последующей адсорбции других ИК.

Цель работы:

Установить закономерности и выявить особенности двухстадийной пассивации поверхности низкоуглеродистой стали для защиты от атмосферной коррозии путем предварительной ее модификации водными растворами цинковых комплексов фосфоновых кислот с последующей адсорбцией на модифицированной поверхности ИК карбоксилатного типа и композиций на их основе.

Задачи работы:

1. Выявить особенности защитного действия цинкфосфонатных слоев, сформированных в водных растворах на поверхности низкоуглеродистой стали.
2. Выбрать оптимальные условия обработки и разработать состав на основе цинкфосфонатных ИК для модифицирования ими поверхности низкоуглеродистой стали, облегчающих последующую её пассивацию водными растворами нетоксичных органических ИК.
3. Исследовать пассивирующее действие водных растворов органических ИК с целью создания и усовершенствования нетоксичных композиций, обеспечивающих эффективную защиту от атмосферной коррозии предварительно модифицированной цинкфосфонатами поверхности низкоуглеродистой стали.
4. Определить методы ускоренной оценки защитных свойств тонких пассивирующих пленок для выявления наиболее эффективных композиций и способов обработки.

Научная новизна:

1. Установлена способность цинковых комплексов 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой (ОЭДФ) и нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) кислот модифицировать поверхность низкоуглеродистой стали, благодаря чему усиливается пассивирующее действие композиций на карбоксилатной основе.
2. С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определены особенности формирования на стали модифицирующих слоев в растворах цинкового комплекса НТФ при температурах $t = 40$ и 80 °С и измерены

толщины прочно связанных с поверхностью труднорастворимых комплексов НТФ.

3. Выявлено влияние температуры и ряда добавок к модифицирующим растворам на эффективность двухстадийной обработки низкоуглеродистой стали. Эллипсометрическим методом определены толщины модифицирующих и пассивирующих слоев, получаемых в результате двухстадийной обработки.

4. Получены новые данные по эффективности пассивирующих слоев органических ИК: олеат натрия (ОлН), олеилсаркозинат натрия (ОСН), 1,2,3-бензотриазол (БТА), аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС), винилтриметоксисилан (ВТМС), октилтриметоксисилан (ОТМС) адсорбированных на модифицированной цинкфосфонатами поверхности низкоуглеродистой стали.

5. Разработан способ временной защиты низкоуглеродистых сталей, заключающийся в её обработке в водном растворе 8 ммоль/л НТФЦ и последующей пассивацией раствором, содержащим 4 ммоль/л ОлН и 4 ммоль/л ВТМС.

Практическая значимость:

1. Продемонстрировано усиление защитного действия органических пассиваторов за счет их адсорбции на поверхности стали, предварительно химически преобразованной в растворах комплексов фосфоновых кислот.

2. Изучены и определены эффективные композиции ИК, позволяющие заменить токсичные неорганические окислители, пожароопасные растворы пассиваторов на углеводородных растворителях или консервационные масла при временной защите от коррозии стальные полуфабрикаты и изделия при складском хранении и транспортировке.

3. Разработан способ получения пассивирующего покрытия на низкоуглеродистой стали её последовательной обработкой двумя водными растворами нетоксичных ИК при относительно малых концентрациях. Это открывает возможность создания ультратонких пассивирующих покрытий, обеспечивающих временную защиту от атмосферной коррозии.

Объекты и методы исследования: низкоуглеродистая сталь Ст3, коррозионные испытания (во влажной атмосфере и натуральных условиях), электрохимические испытания (потенциодинамическая поляризация, СЭИ), эллипсометрия, РФЭС.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты коррозионных и электрохимических испытаний наноразмерных покрытий, сформированных на поверхности стали, и оценка вклада её предварительной модификации в защитные свойства получаемых покрытий.

2. Результаты эллипсометрических измерений толщин модифицирующих и пассивирующих слоев.

3. Влияние температуры обработки на эффективность пассивирующих пленок.

4. Результаты РФЭС анализа состава модифицирующих слоев, сформированных при разной температуре.

5. Влияние добавок бензоата (БН) и нитрита натрия на эффективность модифицирующей обработки поверхности стали.

6. Результаты поляризационных измерений, СЭИ и коррозионных испытаний защитных покрытий, сформированных в присутствии силанов.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на: III международной конференции, посвященной 115-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Г.В. Акимова, Москва 2016; Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов, Москва, ИФХЭ РАН, 2017 г.; XII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (ФИЗИКОХИМИЯ – 2017), Россия, 2017; Всероссийская конференция "Защита от коррозии", посвященная 120-летней годовщине РХТУ им. Д.И. Менделеева, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия, 25 октября 2018; XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (ФИЗИКОХИМИЯ – 2018), Россия, 2018; XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (ФИЗИКОХИМИЯ – 2019), Россия, 2019.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК и 4 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и общих выводов, а также содержит список литературы (127 наименований). Общий объем диссертации составляет 116 страниц, включая указанную библиографию, 23 рисунка и 14 таблиц.

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе работы представлен обзор литературы, в котором рассмотрены защита от коррозии и пассивация стали органическими ИК карбоксилатного типа, фосфонатами и триалкоксисиланами. Анализируется связь химического строения с защитным действием ИК, а также возможность использования фосфонатных соединений для предварительной модификации поверхности стали с целью усиления последующей пассивации композициями на основе карбоксилатных ИК.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Основным объектом исследования являлась низкоуглеродистая сталь Ст3 (ГОСТ 380-2005). В качестве ИК исследованы: цинковые комплексы фосфоновых кислот (ОЭДФ и НТФ), соли карбоновых кислот (ОлН, ОСН), триазол (БТА), триметоксисиланы (АЭАПТМС, ВТМС, ОТМС). В работе использовались следующие методы: электрохимические (потенциодинамическая поляризация, СЭИ), коррозионные испытания в камере тепла и влаги (КТВ), в камере солевого тумана (КСТ), натурные испытания и физико-химические (эллипсометрия, РФЭС).

Образцы зачищали наждачной бумагой до зеркального блеска и обезжировали ацетоном. Для удаления образованной на воздухе оксидной плёнки электрод 15 мин катодно активировали в боратном буферном растворе (не содержащем хлоридов) при потенциале $E = -0,85$ В и помещали на 10 мин в ячейку с водным раствором фосфоната (модифицирующая обработка) или смеси

ИК (пассивирующая обработка) при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Затем электрод 15 мин сушили на воздухе. При модификации образцы обрабатывали 10 мин в растворе фосфоната, затем сушили 30 мин на воздухе и 10 мин пассивировали в растворах ИК или их композиций.

Фоновым раствором в электрохимических исследованиях служил боратный буфер рН 7,4 без или с добавкой 1 мМ NaCl. Поляризационные измерения проводили в двухкамерной электрохимической ячейке на дисковом электроде с помощью потенциостата IPC-Pro MF со скоростью потенциодинамической развёртки 0,2 мВ/с. Защитные свойства покрытий оценивались по величине $\Delta E = E_{пт}^{ин} - E_{пт}^{фон}$, где верхние индексы относятся к электроду с пленкой ИК и естественно окисленному электроду соответственно. СЭИ проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302 с модулем FRA32M в диапазоне частот f от 10 кГц до 0,1 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Результаты обрабатывали с помощью программы «NOVA».

Коррозионные испытания образцов стали проводили во влажной атмосфере при периодической (ежесуточной) конденсации влаги на образцах стали Ст3. Для усиления коррозионного воздействия агрессивной атмосферы некоторые образцы перед установкой в ячейку погружали на 5 с в раствор 0,1% NaCl. При высыхании такого раствора на образцах оседал NaCl в количестве 21 мг/м². Об эффективности пассивирующей обработки судили по времени до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$). Натурные испытания запассивированных образцов проводили на Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН под навесом. Защитная способность пленок определялась также испытаниями образцов Ст3 в КСТ (Weiss SC 450, Германия), в которой соевым раствором служил 5 % раствор NaCl (рН 6,5–7,2).

Толщину пленок определяли с помощью эллипсометра фирмы Гартнер. Состав поверхностных слоев после модифицирующей обработки определяли методом РФЭС на спектрометрах OMICRON ESCA+ (OMICRON, ФРГ) и HB-100 (Vacuum Generators, Великобритания).

В третьей главе обсуждаются особенности пассивации низкоуглеродистой

стали органическими ИК и их смесями, а также влияние модификации ее поверхности комплексами фосфоновых кислот, температуры обработки ($t_{обр}$) и добавок других пассиваторов на защитные свойства получаемых покрытий.

В первом параграфе приведены результаты поляризационных измерений на стали Ст3, обработанной в растворах цинковых комплексов фосфоновых кислот, ОлН, ОСН, БТА и эквимольных смесей карбоксилатов с БТА.

В буферном растворе естественно окисленная сталь находится в пассивном состоянии и величина $E_{пт}$ составляет 0,26 В (рис. 1а). После обработки стали в растворах цинкфосфонатов с концентрацией $C_{ин} = 8$ мМ при $t_{обр} = 60$ °С образуются более стойкие поверхностные слои, затрудняющие ее локальную депассивацию хлоридами. В случае ОЭДФЦ $\Delta E = 0,11$ В, а для НТФЦ $\Delta E = 0,13$ В. Более высокая защитная способность слоев, образованных в растворе НТФЦ, может быть отчасти обусловлена большей устойчивостью комплексов НТФ с железом.

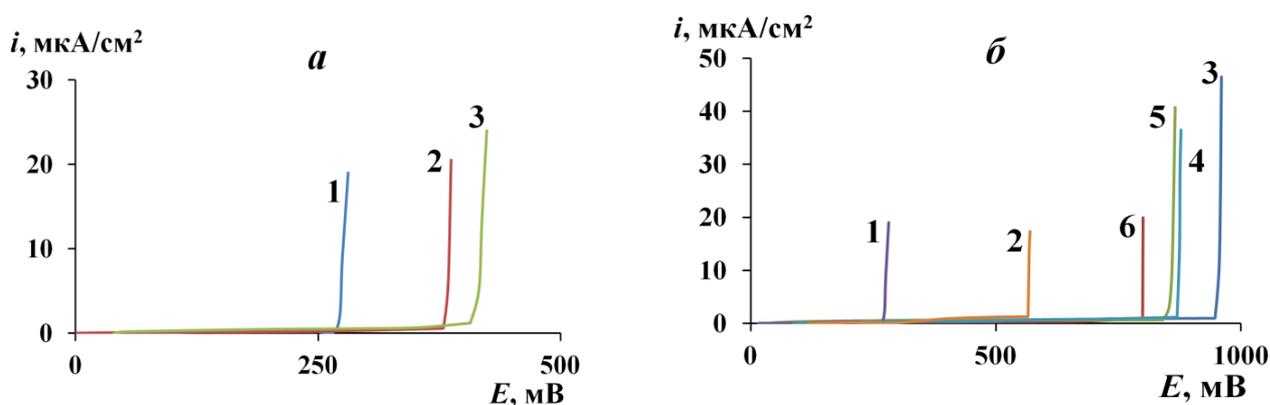


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Ст3 в боратном буфере pH 7,4, содержащем 0,001 М NaCl без (1) и после 10 мин обработки электрода в водном растворе ИК (а): 2 – 8 мМ ОЭДФЦ; 3 – 8 мМ НТФЦ; (б): 2 – 8 мМ БТА; 3 – 8 мМ ОСН; 4 – 8 мМ ОлН; 5 - 4 мМ ОСН + 4 мМ БТА; 6 - 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА.

Среди индивидуальных ИК наибольшей защитной способностью обладают пленки, сформированные в растворе ОСН ($\Delta E = 0,67$ В), которому несколько уступает ОлН ($\Delta E = 0,60$ В) и заметно проигрывает БТА ($\Delta E = 0,29$ В) (рис. 1б).

Композиции карбоксилатов с БТА не обнаруживают синергизма защитного действия и незначительно уступают самим ОСН и ОлН при равных суммарных концентрациях ($\Delta E = 0,56$ В для ОСН + БТА и $\Delta E = 0,52$ В для ОлН + БТА).

Во втором параграфе приводятся результаты поляризационных и коррозионных испытаний пассивирующих покрытий, сформированных на модифицированной фосфонатами поверхности стали. По данным электрохимических измерений, адсорбция карбоксилатов обеспечивала наибольшее защитное действие, если модификация проведена в растворе ОЭДФЦ. При этом ОСН и ОлН характеризуются сходной эффективностью и ΔE достигает 0,5 В. В случае модифицирующей обработки в растворе НТФЦ последующая пассивация раствором ОСН ($\Delta E = 0,39$ В) выигрывает по сравнению с ОлН ($\Delta E = 0,28$ В), однако уступает пленкам на подслое ОЭДФЦ.

При использовании эквимольных композиций карбоксилатных ингибиторов с БТА различия в эффективности пассивирующих слоев, получаемых на модифицированной поверхности, выражены в большей степени (Таблица 1). Композиция ОСН + БТА обеспечивала наибольший защитный эффект после модификации поверхности стали в растворе ОЭДФЦ, а для НТФЦ лучшим значением ΔE характеризовались пленки ОлН + БТА. Причиной такой разницы во влиянии модифицирующей обработки на защитную способность пассивирующих пленок является комплекс факторов, связанных с химической природой фосфонатов, особенностями состава и структуры формируемых ими поверхностных слоев, отличающихся для НТФЦ и ОЭДФЦ.

Модификация стальной поверхности цинкфосфонатами обеспечивает заметный защитный эффект и время до появления первых коррозионных поражений ($\tau_{кор}$), которое в случае НТФЦ составляет 144 ч, а ОЭДФЦ - 72 ч. Это согласуется с результатами электрохимических измерений, в которых НТФЦ показывал более высокое значение ΔE . Меньшей защитной способностью обладали пленки БТА. Пассивация стали карбоксилатными ИК, несмотря на высокие величины ΔE , в случае ОлН только в 2,2 раза превосходит по эффективности модифицирующую обработку НТФЦ и в 1,9 раза в случае ОСН. Меньшее $\tau_{кор}$ при большем значении ΔE для ОСН можно связать с большей гидрофильностью ОСН по сравнению с ОлН, которая при физической адсорбции

соединений приводит к частичному или полному смыванию пленки конденсирующейся влагой. Защитные же свойства хемсорбированных слоев комплексов НТФ в большей степени определяются дефектностью пленки.

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний в КТВ стальных образцов (Ст3) с защитными слоями, сформированными в водных растворах ингибирующих композиций при 60 °С.

Композиция	Время обработки, мин	ΔE , В	($\tau_{корр}$, ч)
Без обработки	-	-	12 <
8 мМ НТФЦ	10	0,13	144
8 мМ ОЭДФЦ	10	0,11	72
8 мМ БТА	10	0,29	60
8 мМ ОСН	10	0,67	276
8 мМ ОлН	10	0,60	324
4 мМ ОСН + 4 мМ БТА	10	0,56	216
4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	10	0,53	252
8 мМ НТФЦ / (4 мМ ОСН + 4 мМ БТА)	10+10	0,46	864
8 мМ НТФЦ / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА)	10+10	0,58	576
8 мМ ОЭДФЦ / (4 мМ ОСН + 4 мМ БТА)	10+10	0,64	792
8 мМ ОЭДФЦ / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА)	10+10	0,38	432

Толщина пленок, формируемых на стали в результате модификации и пассивации была определена эллипсометрическим методом (Таблица 2). После 10 мин обработки в растворах цинкфосфонатов на стали образуются слои толщиной $d \leq 7,5$ нм. Пленки, формируемые композициями ОСН+БТА и ОЛН+БТА на окисленной поверхности стали, имеют толщину порядка 22 и 14 нм соответственно. Однако после модификации в растворе НТФЦ пленка ОЛН+БТА имеет большую толщину, чем ОСН+БТА на подслое ОЭДФЦ.

Таблица 2. Толщины пленок, сформированных на поверхности стали после модифицирующей и пассивирующей обработки.

Состав пассивирующего раствора	d , нм
8 мМ ОЭДФЦ	$6,0 \pm 1,5$
4 мМ ОСН + 4 мМ БТА	$22,0 \pm 0,5$
8 мМ ОЭДФЦ / (4 мМ ОСН + 4 мМ БТА)	$25,7 \pm 0,2$
8 мМ НТФЦ	$5,25 \pm 0,75$
4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	$13,7 \pm 2,5$
8 мМ НТФЦ / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА)	$33,0 \pm 2,5$

Третий параграф третьей главы диссертации описывает влияние $t_{обр}$ на эффективность модификации и пассивации стали.

Изменение t обработки может различным образом влиять на стойкость формируемых пленок. Одним из факторов, обеспечивающих превращение цинкфосфонатов на поверхности стали, является восстановление O_2 , способствующее подщелачиванию приэлектродного слоя. При повышении t увеличивается скорость протекания реакций и снижается растворимость O_2 , а также может привести к разрушению комплексов в объеме раствора.

Модифицирующие слои фосфонатов обладают наибольшей защитной способностью во влажной атмосфере после обработки стали при $t_{обр} = 60$ °С, с лучшей эффективностью в случае НТФЦ. При повышении $t_{обр}$ до 80 °С сопротивление пленок воздействию конденсирующейся влаги снижается (рис. 2а). Уменьшение защитных свойств с повышением $t_{обр}$ до 80 °С, менее выражено для НТФЦ, что связано с большей стабильностью этого комплекса, чем ОЭДФЦ.

При пассивации модифицированной поверхности изменение температуры оказывает слабое влияние на защитные свойства пленки, образованной композицией ОСН+БТА на стали, обработанной ОЭДФЦ (рис. 2б). Однако наибольшее $\tau_{кор}$ наблюдалось после обработки при $t = 60$ °С, а наименьшее - при $t = 80$ °С, что может быть связано с нарушением стабильности ОЭДФЦ в растворе при повышении температуры и меньшей эффективностью модификации.

Иная картина наблюдается после модификации поверхности стали 8 мМ раствором НТФЦ (рис. 4): последующая пассивация раствором композиции 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА усиливается с повышением $t_{обр}$. При переходе её от 60 до 80 °С защитный эффект, выражаемый через $\tau_{кор}$, возрастает более чем в 2 раза, хотя сама модифицирующая обработка обеспечивала более длительную защиту при $t_{обр} = 60$ °С. Можно предположить, что увеличение t ускоряет рост модифицирующей пленки, что обеспечивает большую её толщину и плотность, хотя это не исключает вместе с тем и рост количества её дефектов. Адсорбция карбоксилатов и БТА, которая при повышенной t , переходит в хемосорбцию, способствует закрытию этих дефектов и формирует внешний слой.

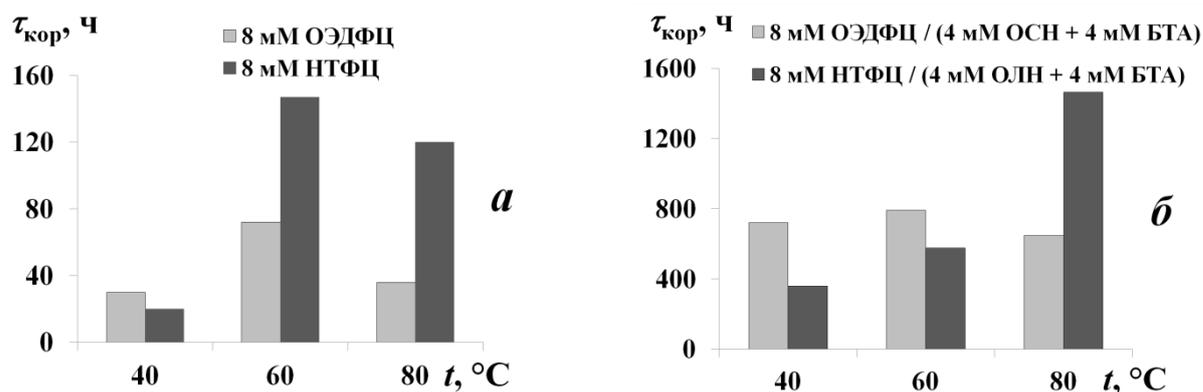


Рис. 2. Зависимость защитной способности ($\tau_{кор}$) модифицирующих слоев, сформированных цинкфосфонатами на стали (а), и пассивирующих слоев, полученных на модифицированной поверхности (б), от температуры обработки.

Расчет толщин поверхностных слоев показывает, что, несмотря на различие в t обработки, их толщины остаются близкими, но при повышении t несколько возрастает толщина оксидного слоя, в то время как толщина НТФ-содержащего слоя снижается (Таблица 2). Сравнивая толщину слоя, включающего НТФ, на образце без отмывки, определенную эллипсометрическим методом (5,25 нм) и результаты РФЭС анализа после УЗ-отмывки (≈ 1 нм), можно полагать, что эта часть комплексов НТФ и $Zn(OH)_2$ физически связана с поверхностью стали.

В четвертом параграфе рассмотрено влияние добавок БН и нитрита натрия на модификацию поверхности фосфонатами. Результаты коррозионных и электрохимических испытаний показали, что добавки БН к модифицирующим растворам лишь в отдельных случаях позволяют повысить защитные свойства формируемых пленок при двухстадийной пассивации поверхности стали, но не обеспечивают стабильного эффекта. Нитрит натрия положительно влияет на защитные свойства пленок, образованных на стали комплексами ОЭДФЦ и НТФЦ, увеличивая $E_{пт}$ стали по сравнению с пленками, полученными без применения окислителя (Таблица 4). Однако и пассивация самим $NaNO_2$ обеспечивает $\Delta E = 0,27$ В. В коррозионных испытаниях нитрит также усиливал защитное действие фосфонатов.

Использование в качестве первоначальной обработки эквимольных смесей фосфонатов и окислителя и последующая обработка в композициях органических ИК позволяет получить покрытия, которые по защитным свойствам превосходят

аналогичные пленки, создаваемые без использования окислителя (таблицы 1, 3). По результатам испытаний ΔE для таких пленок превышает 0,40 В, а $\tau_{кор.}$ при добавлении нитрита к модифицирующему раствору увеличивается в случае обработки (ОЭДФЦ+NaNO₂) / (ОСН+БТА) с 792 ч (без нитрита) до 936 ч, а для (НТФЦ+NaNO₂) / (ОлН+БТА) - с 576 ч (без нитрита) до 744 ч.

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний наноразмерных покрытий, сформированных в водных растворах ингибирующих композиций на низкоуглеродистой стали Ст3 при 60°C.

Композиция	Время обработки, мин	ΔE , В	$\tau_{кор.}$, час
8 мМ NaNO ₂	10	0,27	168
8 мМ ОЭДФЦ + 8 мМ NaNO ₂	10	0,19	96
8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO ₂	10	0,24	168
8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO ₂ / (4 мМ ОлН + 4 мМ БТА)	10 + 10	0,54	744
8 мМ ОЭДФЦ + 8 мМ NaNO ₂ / (4 мМ ОСН + 4 мМ БТА)	10 + 10	0,66	936

При повышении t обработки до 80 °С значительно повышалось защитное действие пленок, образованных НТФЦ+NaNO₂, а также пассивирующих слоев ОЛН+БТА, полученных на модифицированной таким образом поверхности стали: в этом случае $\Delta E = 0,72$ В, а $\tau_{кор.}$ достигает 1488 ч, что значительно превосходит результаты для лучших вариантов обработки, исследованных ранее. Таким образом, добавки нитрита натрия к растворам фосфонатных соединений, используемых для модификации поверхности низкоуглеродистой стали, позволяют повысить защитные свойства пленок, формируемых после пассивации в растворах на основе карбоксилатных ИК.

В четвертой главе рассмотрено влияние триалкоксисиланов (ТАС) на пассивацию поверхности низкоуглеродистой стали.

В первом параграфе приведены результаты исследования анодного и коррозионного поведения стали при ее модификации и пассивации в присутствии ТАС. Поляризационные измерения показали, что пленки, образованные на поверхности стали в растворе АЭАПТМС при $t = 80$ °С обеспечивают невысокий защитный эффект. Однако в смеси с ОлН АЭАПТМС образует покрытие,

характеризующееся высоким значением $\Delta E = 0,96$ В. Сам ТАС не улучшает модификацию стали раствором НТФЦ, но пленка, сформированная в растворе АЭАПТМС+ОлН на модифицированной НТФЦ поверхности, характеризовалась высокой величиной $\Delta E = 1,0$ В. Добавки ОТМС обладали слабым эффектом, очевидно вследствие быстрого гидролиза и поликонденсации ОТМС в растворе.

Добавки ВТМС к раствору НТФЦ приводят к такому же защитному эффекту, согласно величинам ΔE , как и в случае самого ВТМС (Таблица 4). Принимая во внимание слабое защитное действие пленки НТФЦ, очевидно, что суммарное защитное действие определяется наиболее эффективным компонентом.

Таблица 4. Результаты испытаний образцов стали Ст3 с различной обработкой в условиях периодической конденсации влаги.

№ п/п	Составы растворов и последовательность обработки стали перед испытаниями	ΔE , В	$\tau_{кор}$, ч
1	Без обработки	-	< 12
2	8 мМ НТФЦ	0,053	120
3	8 мМ НТФЦ + 4 мМ ВТМС	0,29	312
4	4 мМ ОлН + 4 мМ ВТМС	0,61	-
5	8 мМ НТФЦ / 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	0,55	1464
6	8 мМ НТФЦ + 4 мМ ВТМС / 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	0,91	1536
7	8 мМ НТФЦ / 4 мМ ОлН + 4 мМ ВТМС	0,74	1584

При пассивации естественно окисленной поверхности стали, добавка ВТМС к ОлН обеспечивает $\Delta E = 0,605$ В. Нанесение этой композиции после обработки в растворе НТФЦ повышает ΔE до 0,740 В, что подтверждает положительное влияние предварительной модификации поверхности. Еще более заметный вклад ВТМС в сдвиг $E_{пт}$ наблюдается при его применении совместно с НТФЦ перед пассивацией композицией ОлН+БТА: $\Delta E = 0,906$ В.

Коррозионные испытания при периодической конденсации влаги также показывают положительное действие ВТМС как при модификации, так и при пассивации стали (таблица 4). Первые признаки коррозии на обработанных образцах появляются более чем через 1500 ч испытаний, а $\Delta E > 0,40$ В.

Во втором параграфе рассматриваются результаты СЭИ, полученные на стальных образцах с различными пленками. Для расчетов была использована

эквивалентная схема (рис. 3), которая включает сопротивление раствора; элемент постоянной фазы (CPE), характеризующий двойной электрический слой; сопротивление переноса заряда и свободный элемент постоянной фазы, отличающийся низкими значениями показателя n . Наличие последнего связано с диффузионными и иными процессами, происходящими в тонкой поверхностной пленке после погружения электрода в раствор, в которых могут принимать участие и адсорбированные частицы.

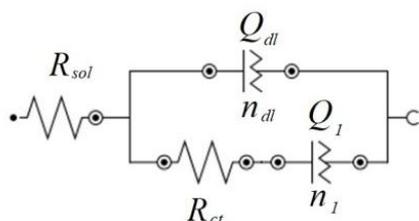


Рис. 3. Эквивалентная схема, использованная для описания результатов СЭИ.

Полученные результаты, представленные на рис. 4 и 5 показывают, что результаты СЭИ находятся в хорошем соответствии с данными электрохимических и коррозионных испытаний, подтверждая высокую эффективность пленок, сформированных на модифицированной поверхности.

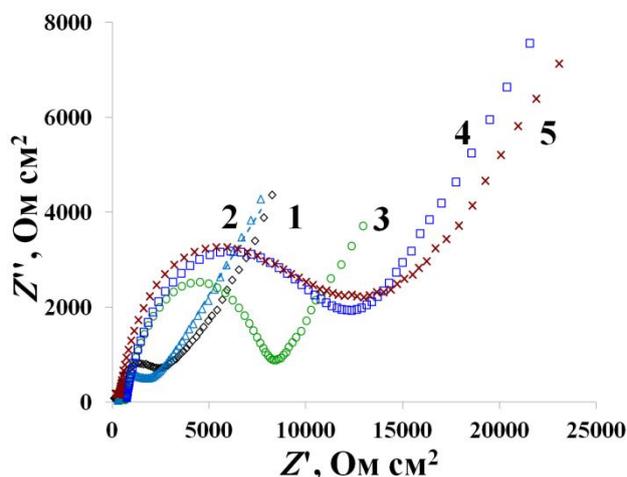


Рис. 4. Диаграммы Найквиста, полученные на стали Ст3 с различной обработкой поверхности: 1 - без обработки; 2 – 8 мМ НТФЦ; 3 - 8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO₂; 4 – 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА; 5 - 4 мМ ОЛН + 4 мМ ВТМС.

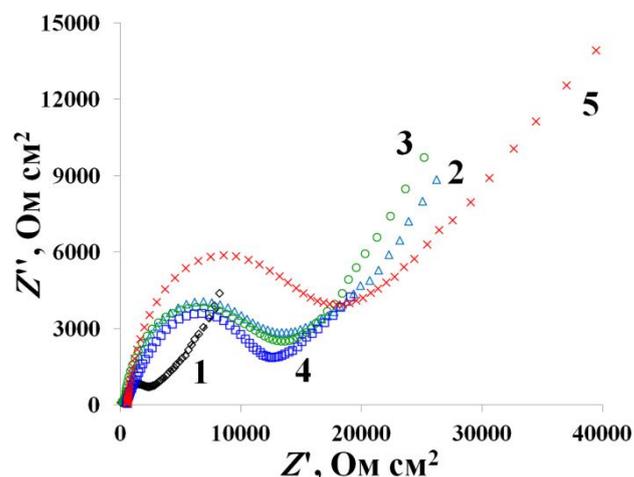


Рис. 5. Диаграммы Найквиста, полученные на стали Ст3 с различной обработкой поверхности: 1 - без обработки; 2 – 8 мМ НТФЦ / 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА; 3 - 8 мМ НТФЦ + 8 мМ NaNO₂ / 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА; 4 – 8 мМ НТФЦ / 4 мМ ОлН + 4 мМ ВТМС; 5 - 8 мМ НТФЦ / 8 мМ ОлН + 8 мМ ВТМС.

Третий параграф 4-й главы посвящен ускоренным и натурным испытаниям пассивирующих покрытий. Испытания в КСТ (ГОСТР 52763-2007) показали наиболее высокий защитный эффект для пассивирующей пленки ОлН+ВТМС, сформированной на модифицированной НТФЦ поверхности стали. В этом случае $\tau_{кор}$ составляет 14 ч, однако следует отметить, что такие условия для тонких пассивирующих пленок являются чрезвычайно жесткими. Результаты ускоренных испытаний при периодической конденсации влаги, в которых образцы предварительно выдерживали в течение 5 с в растворе 0,1% NaCl представлены в Таблице 5. Максимальный эффект среди исследованных составов также дает пассивирующий раствор ОлН + ВТМС при обработке модифицированной НТФЦ поверхности стали - $\tau_{кор}$ в этом случае достигает 840 ч.

При натурных испытаниях, проведенных на Московской коррозионной станции в июле-августе 2018 г., в условиях атмосферы близкой по типу к промышленной, замена БТА на ВТМС также повышала эффективность пассивирующей обработки (Таблица 5). При этом композиция ОлН+ВТМС существенно превосходила по защитной способности смесь ОлН+БТА и при пассивации поверхности стали, обработанной НТФЦ.

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний во влажной атмосфере запассивированных при 80 °С образцов стали Ст3, предварительно выдержанных в 0,1% NaCl, и натурных испытаний на Московской коррозионной станции.

Составы растворов и последовательность обработки стали перед испытаниями	$\tau_{кор}$, ч (влажная атмосфера)	$\tau_{кор}$, сут (натурные испытания)
Без обработки	~1	6
8 мМ НТФЦ	3	10
4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	144	12
8 мМ НТФЦ / 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	312	28
8 мМ ВТМС	36	-
8 мМ НТФЦ + 4 мМ ВТМС	36	-
4 мМ ОлН + 4 мМ ВТМС	480	40
8 мМ НТФЦ + 4 мМ ВТМС / 4 мМ ОлН + 4 мМ БТА	600	-
8 мМ НТФЦ / 4 мМ ОлН + 4 мМ ВТМС	840	56

ВЫВОДЫ

1. Цинковые комплексы ОЭДФ и НТФ кислот способны модифицировать поверхность низкоуглеродистой стали и усиливать ее защиту от атмосферной коррозии последующей пассивацией. В качестве пассивирующих растворов эффективно использовать экологически безопасные олеат или олеилсаркозинат натрия, а также их композиции с БТА или ВТМС.

2. Модифицирующая обработка поверхности стали формирует на ней слой комплексов фосфоновых кислот и гидроксида цинка, толщина которого не превышает 7,5 нм. Такие слои, хотя и обеспечивают невысокий защитный эффект, но превосходят в этом воздушнообразованную пленку оксида. Защита слоем цинкфосфонатов стали выше после обработки поверхности в растворе НТФЦ, чем ОЭДФЦ. Модификация поверхности стали НТФЦ также выигрывает в отношении последующей пассивации композициями на основе олеата натрия.

3. Температура обработки оказывает существенное влияние на эффективность модификации и пассивации. Защитные свойства модифицирующих слоев оптимальны после обработки при 60 °С для обоих цинкфосфонатов, но в случае НТФЦ последующая пассивация наиболее эффективно происходит при 80 °С.

4. Согласно данным РФЭС исследований, толщина прочно связанной с поверхностью стали части модифицирующего слоя составляет около 1 нм и практически не зависит от температуры обработки. Остальная часть пленки связана физически и удаляется при ультразвуковой отмывке.

5. Совместное применение для модифицирующей обработки фосфонатов с ИК окислительного типа - нитритом натрия способно повысить защитное действие ультратонких покрытий (на 6-7 суток продлить устойчивость пассивации стали при ежесуточной обильной конденсации влаги на образцах).

6. Наибольшая эффективность пассивирующей обработки поверхности стали, модифицированной НТФЦ, достигается совместной адсорбцией ОЛН и ВТМС. Это, по-видимому, обусловлено поликонденсацией ВТМС на поверхности стали, формирующей жесткую сетчатую силоксановую структуру, в которую включаются анионы ОлН. Такая защитная пленка менее дефектна и обеспечивает

устойчивую пассивацию стали в атмосферных условиях даже при ежесуточной конденсации влаги. В натуральных условиях Московской коррозионной станции пленки, сформированные композицией ОЛН и ВТМС на модифицированной НТФЦ поверхности стали, обеспечивали наибольшее время до появления первых коррозионных поражений.

7. Результаты СЭИ находятся в хорошем соответствии с результатами поляризационных и коррозионных испытаний. Согласно полученным данным, положительное влияние добавки нитрита натрия при модификации обусловлено формированием более однородной пленки, благодаря чему создаются оптимальные условия для адсорбции композиции ОЛН и БТА. В то же время для пассивирующей композиции, содержащей ВТМС неоднородность поверхности не играет существенной роли, поскольку силан формирует собственную малоподвижную пространственную сетку, дефекты которой закрываются ОЛН.

8. Двухстадийная пассивация поверхности позволяет использовать нетоксичные органические ИК в малых концентрациях, при этом толщина защитных слоев не превышает нескольких десятков нанометров, благодаря чему она может применяться для временной противокоррозионной защиты стальных изделий.

Публикации по теме:

Статьи в журналах:

1. Чугунов Д.О., Чиркунов А. А., Кузнецов Ю. И. Защита низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии двухстадийной пассивацией растворами ингибиторов // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – №9. – С. 17-25.

2. Чиркунов А.А., Чугунов Д.О., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И. О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность ее пассивации органическими ингибиторами // Электрохимия. – 2019. – Т 55. – № 2. – С. 214-221.

3. Чиркунов А.А., Чугунов Д.О., Кузнецов Ю.И. Влияние винилтриметоксисилана на эффективность пассивирующих пленок на

модифицированной фосфонатами поверхности стали // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 9. – С. 14-18.

4. Chugunov D.O., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. The effect of trialkoxysilanes on the passivation of mild steel surface modified with a zinc-phosphonate solution // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.–2020. – V. 9. –№ 2. – P. 757-770.

Тезисы докладов конференций:

5. Чугунов Д.О., Чиркунов А.А. Модификация поверхности низкоуглеродистой стали комплексами фосфоновых кислот для усиления ее пассивации органическими ингибиторами // ФИЗИКОХИМИЯ – 2017: XII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 5-7 декабря, 2017. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2017. – С. 138-139.

6. Чугунов Д.О., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. Пассивация низкоуглеродистой стали с предварительной модификацией её поверхности цинковым комплексом аминотриметиленфосфоновой кислоты // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 13. – С. 93-95.

7. Чугунов Д.О., Чиркунов А.А. Двухстадийная пассивация низкоуглеродистой стали растворами ингибиторов для защиты от атмосферной коррозии // ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-6 декабря, 2018. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2018. – С. 162-163.

8. Чугунов Д.О., Чиркунов А.А. Усиление пассивации поверхности низкоуглеродистой стали растворами ингибиторов путем модификации ее комплексами фосфоновых кислот // ФИЗИКОХИМИЯ – 2019: XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 2-6 декабря, 2019. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭРАН, 2019. – С. 144-145.