

Фроленкова С.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ФОРМУВАННЯ КОНВЕРСІЙНИХ МОЛІБДАТНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ З МЕТОЮ ЇЇ ЗАХИСТУ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ.

Ч. 1. УТВОРЕННЯ НА СТАЛІ ПЛІВОК З ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ (IV) ШЛЯХОМ ВІДНОВЛЕННЯ МОЛІБДАТІВ

У статті проаналізовано сучасний стан питання захисту маловуглецевих сталей шляхом нанесення конверсійних покриттів від атмосферної корозії. Особливу увагу автором приділено розгляду молибденових захисних шарів, які набирають все більшої популярності, як сучасна екологічно безпечна альтернатива хромвісним плівкам.

Автором запропоновано хлорид – ацетатні розчини для нанесення молибдатних конверсійних захисних покриттів, доцільність кожного з компонентів якого обґрунтовано. Іони NH_4^+ , введені в об'єм у складі молибдату амонію, виступають в якості донорів протонів і суттєво прискорюють реакції відновлення молибдатів до сполук молибдену (IV). Автором доведена ефективність введення в розчин ацетату цинку для зменшення швидкості реакції розчинення металу основи. Важливою характеристикою запропонованого розчину для нанесення конверсійних молибдатних покриттів також є те, що він експлуатується в умовах кімнатної температури, що суттєво спрощує технологію його нанесення, виключаючи фактор необхідності нагрівального обладнання та спеціальної вентиляції для видалення випаровувань.

У роботі для формування молибдатних конверсійних покриттів використовувались розчини з рН 5,3 та 3,8. При цьому встановлено, що підкислення робочого розчину соляною кислотою до рН 3,8, сприяє прискореному формуванню темних покриттів на сталі: зразки починають темніти через 1–2 хвилини після занурення, у той час як в розчинах з рН 5,3 зміна кольору починалась через 8–10 хвилин витримання в об'ємі. Це узгоджується з тим фактом, що при підкисленні розчину процес відновлення молибдату відбувається швидше. Автором встановлено та показано, що катодна поляризація сталевих поверхні також прискорює формування щільних оксидно-молибденових шарів. Їх захисна дія підтверджена і на анодних кривих, які демонструють зменшення струмів розчинення сталевих поверхні з нанесеним конверсійним покриттям у 3,5 рази в порівнянні з необробленою. Колір таких захисних шарів, в залежності від часу обробки, змінюється від райдужного сіро-зеленого відтінку до райдужного фіолетово-синього.

Ключові слова: конверсійні покриття, оксидно-молибденові шари, катодна та анодна поляризація, атмосферна корозія.

Постановка проблеми. Сьогодні основними вимогами для різних металевих та неметалевих покриттів є не тільки високі захисні властивості та тривалий термін слугування, а й екологічна безпека розчинів з яких їх наносять. Зокрема, це стосується оксидних покриттів, які належать до класу конверсійних – неметалевих неорганічних шарів, які формуються в результаті взаємодії металевих поверхні з робочим конвертуючим розчином.

На поверхні металу, в залежності від умов проведення процесу, отримують оксидні або сольові плівки, які характеризуються різною товщиною та структурою, кристалічною або аморфною, є суцільними або пористими, безбарвними або кольоровими. Властивості сформованих покриттів визначають різні сфери їх застосування: захист

від корозійного руйнування, підвищення твердості та зносостійкості, відзеркалюючої здібності та ізоляційних властивостей. Дуже часто оксидні покриття є основою для подальшого нанесення лакофарбних покриттів.

Більшість конверсійних покриттів (КП) наносять з гарячих концентрованих розчинів (фосфатування, оксидування) шляхом занурення впродовж тривалого часу. Одним з видів конверсійних покриттів, які отримують при низьких температурах є хроматні, які використовують для обробки таких металів як цинк, кадмій, мідь, алюміній, магній, титан, срібло, а також сплави цих металів. Але висока токсичність сполук хрому вимагає їх заміни на більш екологічно безпечні реагенти [1, с. 65–71]. Молибдати є неорганічними інгібіто-

рами, віднесеними до класу безпечних, на основі яких розроблено склади розчинів для формування конверсійних покриттів з метою захисту від корозії цинку і алюміній-магнієвих сплавів. Такі КП є плівками з продуктів неповного відновлення молібдату, зокрема діоксиду молібдену, який саме і надає плівці характерного чорного забарвлення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Молібдатні конверсійні покриття, як правило, застосовуються для обробки цинку та алюміній-магнієвих сплавів, і наносяться вони з електролітів різного складу при низьких температурах. Пасивування цинку та його сплавів проводять з електроліту наступного складу: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – 8 г/л NH_4Cl – 60 г/л H_3BO_3 – 20 г/л [2, с.272]. Головним недоліком осажденного КП з даного електроліту є недостатня тривалість захисної дії [3, с.433-440]. Покриття отримані з розчинів молібдату натрію, підкислених сірчаною та азотною кислотами, темніші, більші по товщині, але є більш дефектними, ніж шари, отримані з фосфорної кислоти. Повторна обробка протягом 10 хвилин в 0.3М молібдатних розчинах з рН 3, підкислених фосфорною кислотою, забезпечує високі показники корозійної стійкості КП. Також молібдати використовують в якості добавок до розчинів хімічного оксидування сплавів Al-Mg, в результаті чого формуються захисні конверсійні покриття стійкі до пітингової корозії в середовищах з вмістом хлорид - іонів [4, с. 482–490].

Введення в склад молібдатного конверсійного розчину добавки нітрату амонію значно прискорює утворення покриття на алюмінієвому сплаві, але суттєво не впливає на його захисні властивості. Операція додаткового наповнення таких покриттів в гарячій воді зменшує їх дефектність і призводить до зниження швидкості корозії. Добавка рідкого високомолекулярного скла в лужні молібдатні розчини модифікує конверсійні покриття шляхом включення малорозчинних силікатів алюмінію і підвищує захисні властивості до рівня хроматного, що дозволяє відмовитись від операції наповнення утворених шарів [4, с. 482–490].

Для заліза або маловуглецевої сталі також запропоновано розчини для нанесення молібдатних КП [5, с. 443–446]. Але широкого застосування вони поки не набули і потребують подальшого вивчення та вдосконалення. Відомі роботи про використання молібдатів для процесів пасивації маловуглецевої сталі [6, с. 587–592]. В таких захисних пасивних плівках містяться оксиди заліза з включенням молібдену у невеликій кількості.

Формулювання цілей статті. Обґрунтувати склади розчинів для хімічного формування конверсійного покриття на поверхні маловуглецевої сталі, з вмістом оксидів молібдену, шляхом відновлення сполук Mo (VI) до Mo (IV).

Виклад основного матеріалу. В даній роботі, для нанесення конверсійних молібдатних плівок використовували хімічний спосіб, шляхом занурення зразків у розчин без зовнішнього зовнішнього струму (імерсійний спосіб). Покриття на нелеговану сталь марки 08кп при кімнатній температурі $T=18\pm 2^\circ\text{C}$ наносили використовуючи слабоекислі розчини на основі хлориду амонію та ацетату цинку (фоновий розчин), в який вводили добавку молібдату амонію, що виступав в якості донорів протонів, г/л: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0; NH_4Cl –50,0; $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 10,0 (робочий розчин з рН 5,3). Оскільки процес відновлення молібдату є катодною реакцією, яка спряжена з анодною реакцією розчинення металу основи, то саме для зменшення швидкості останньої реакції в розчин вводили ацетат цинку [7, с.1835-1845].

Перед формуванням конверсійного покриття зразки знежирювали віденським вапном, протравлювали в розчинах азотної кислоти (1:1) протягом 10 секунд та 20% сірчаної кислоти протягом 2 хвилин.

Поляризаційні вимірювання здійснювали за допомогою потенціостата ПИ–50–1.1 та програматора ПР–8. Швидкість розгортки потенціалу стано-вила 2 мВ/с. Поляризаційні криві записували самописцем ПДА–1. В якості допоміжного використовували платиновий електрод. Значення потенціалів наведені відносно нормального водневого електрода. Для вимірювань застосовували стандартну електрохімічну комірку з об'ємом робочого розчину 170 мл. Застосовували сталеві зразки з робочою поверхнею 1 см².

Поляризаційні криві знімали на сталі або цинку попередньо витримавши зразок в конвертуючому розчині протягом 10 хвилин до встановлення стаціонарного потенціалу. В ряді випадків знімали прямий та зворотний хід катодної кривої, а потім, анодну криву сталі.

Захисну дію сформованих оксидно-молібдатних плівок визначали шляхом витриманням зразків в об'ємі дистильованої води.

Вважається, що в нейтральних розчинах молібдати не відновлюються при потенціалах корозії сталі, але можуть утворювати захисні плівки на більш електронегативних металах, таких як цинк, магній та алюміній. Підкислення розчинів полегшує процес відновлення молібдатів, оскільки реакція відбувається за участю іонів гідрогену.

При зануренні сталі в робочий розчин (рН 5,3), її потенціал зміщується у негативний бік і через 15–20 хвилин досягає постійної величини порядку $-0,6$ В. Поверхня зразків з 5–6 хв починає темніти і через 10 хв витримки набуває чорного насиченого кольору. Отримане покриття є щільним за структурою і механічно не знімається. Наявність чорних щільних покриттів на поверхні сталі дає підстави для висновку, що молібдати відновлюються на поверхні сталі при потенціалі вільної корозії, з утворенням оксидів молібдену.

При підкисленні робочого розчину соляною кислотою до рН 3,8 формування темних покриттів на сталі відбувалося швидше: зразки починали темніти через 1–2 хв після занурення. Це пояснюється тим, що при підкисленні розчину процес відновлення молібдату відбувається швидше. Колір покриття, в залежності від часу обробки сталеві поверхні, змінювався від райдужного сіро-зеленого відтінку до райдужного фіолетово-синього.

Потенціал сталі в підкисленому розчині (рН 3,8) має більш позитивні значення ніж в робочому розчині, що узгоджується з положенням про зміщення компромісного потенціалу при прискоренні катодної реакції деполяризації. При цьому, виділення водню як в робочому, так і в підкисленому розчинах не спостерігалися.

Співставлення величини потенціалу з анодною кривою (рис. 1) дає можливість стверджувати, що при нанесенні КП сталь знаходиться в активному стані. Пасивний стан досягається при потенціалі порядку $E \approx -0,25$ В. Але він не є стабільним і при подальшому зміщенні потенціалу в позитивний бік сталь активується. Прискорення розчинення сталі в зоні потенціалів $E = -0,25$ В на зворотньому ході кривої порівняно з прямим обумовлене пробієм пасивної плівки. Але при потенціалі $E = -0,3$ В знову спостерігається її утворення і гальмування процесу анодного розчинення сталі.

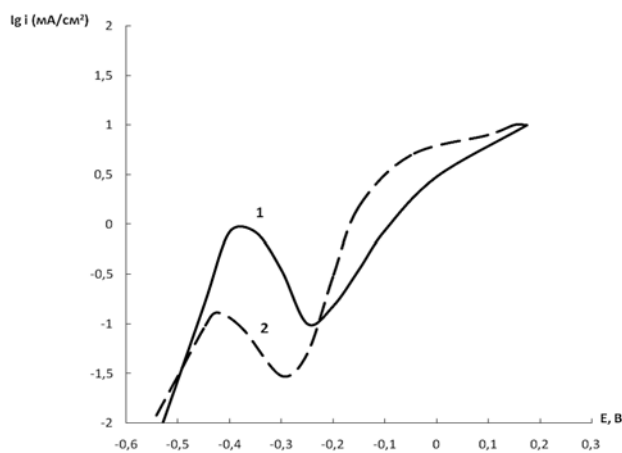


Рис. 1. Прямий (1) та зворотний (2) хід анодної поляризаційної кривої сталі в фоновому розчині $Zn(As)_2 + NH_4Cl$

Катодні криві в робочому розчині (рис. 2) відображають процеси відно-влення розчиненого кисню та молібдатів, іонів цинку та виділення водню [8, с. 43–47]. Для оцінки швидкості катодного відновлення молібдатів криві порівнювали з такими ж у фоновому розчині без добавки молібдату (рис. 3).

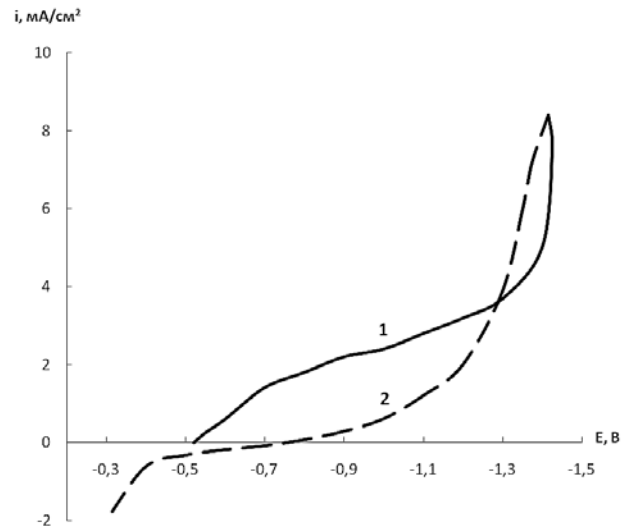


Рис. 2. Прямий (1) та зворотний (2) хід катодної поляризаційної кривої сталі в основному розчині з рН 5,3

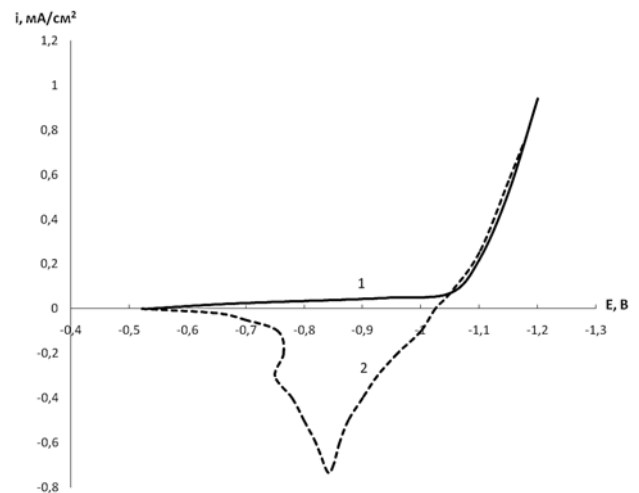


Рис. 3. Прямий (1) та зворотний (2) хід катодної поляризаційної кривої сталі у фоновому розчині $Zn(As)_2 + NH_4Cl$

У фоновому розчині $Zn(As)_2 + NH_4Cl$ (рис. 3) на катодній кривій спостерігається ділянка граничного струму $i_{пр} \approx 10^{-2}$ mA/cm^2 , яка відповідає реакції відновлення кисню. При потенціалі $E = -1,05$ В спостерігається різке зростання струму, що може пояснюватися початком процесу виділення водню або осадження цинку, або перебігом обох цих процесів. На зворотньому ході кривої виникає анодний струм, який збільшується до максимуму, а потім зменшується до нуля. Це свідчить про те, що при

знятті прямого ходу кривої за негативних потенціалів утворився осад цинку, який при знятті зворотного ходу кривої починає анодно розчинятись. Якщо після зняття поляризаційної кривої струм вимикали, встановлювалось значення потенціалу близьке до $E = -1,0$ В, що свідчило про те, що осад цинку нав'язує парі цинк-залізо свій потенціал.

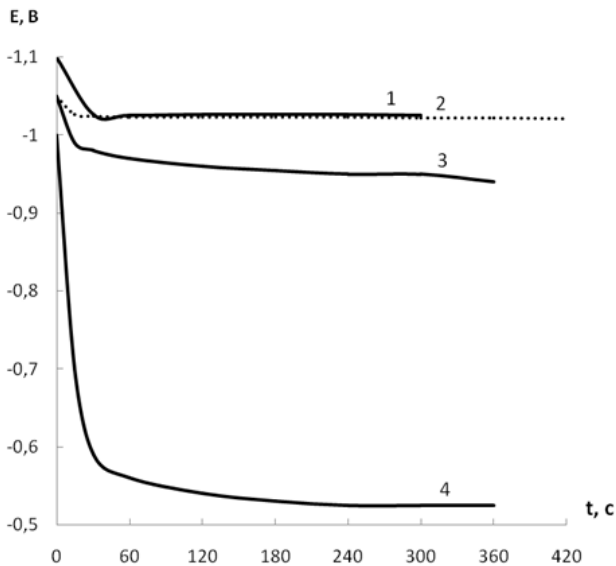


Рис. 4. Зміна потенціалу сталі в часі у фоновому розчині $Zn(Ac)_2 + NH_4Cl$ після відключення поляризації. Потенціал попередньої поляризації $E = \text{const}$ (В):
1 – (-1,25); 2 – (-1,1);
3 – (-1,05); 4 – (-1,0);

Поляризація сталевго зразка (рис. 4) до $E = -1,0$ В є недостатньою для початку процесу осадження цинку на поверхні: після відключення струму встановлюється потенціал чистої сталі близький до $E = -0,52$ В. Поляризація до $E = -1,05$ В призводить до появи слідів цинку на сталі; але після вимкнення струму потенціал поступово зміщується в позитивний бік і через 20–25 хв. досягає потенціалу сталі. При більш негативних значеннях, після вимкнення струму потенціал залишався постійним, рівним стаціонарному потенціалу цинку. Таким чином, експериментальні дані свідчать, що відновлення цинку починається при потенціалі $E = -1,05$ В.

Для визначення потенціалу та кінетики процесу відновлення водню також знімали поляризаційні катодні криві в фоновому розчині на основі ацетату натрію (рис. 5).

Порівняння катодних кривих сталі в робочому розчині з кривими у фонових розчинах (рис. 5) свідчить про те, що в діапазоні потенціалів від стаціонарного $E = -0,52$ В до приблизно $E = -1,0$ В домінуючим процесом є відновлення молібдату; швидкість якого майже на порядок вище, ніж швидкість побічного процесу. Відчутний осад цинку був

виявлений при потенціалі $E = -1,45$ В. Отже, утворена при відновленні молібдатів плівка гальмує як осаження цинку, так і виділення водню з води.

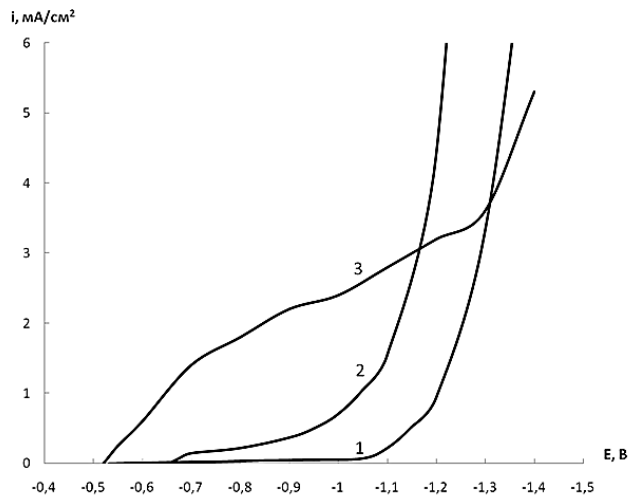


Рис. 5. Катодні криві на сталі в фонових розчинах $Zn(Ac)_2 + NH_4Cl$ (1) та $NaAc + NH_4Cl$ (2) і в робочому розчині з рН 5,3 (3)

Анодні криві, зняті після прямого ходу катодних, свідчать про те, що конверсійні покриття суттєво гальмують анодне розчинення сталі (рис. 6).

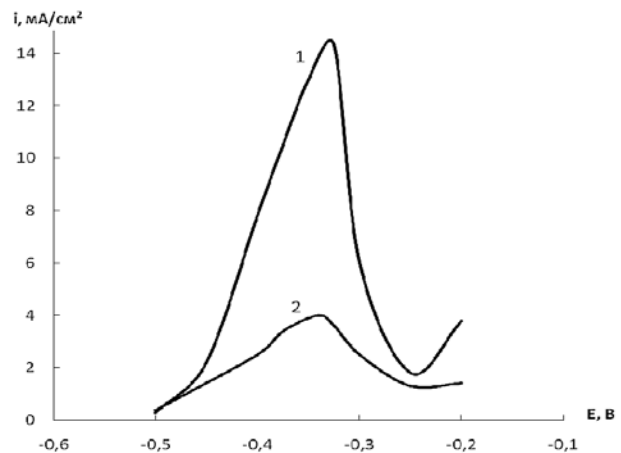


Рис. 6. Анодні криві на сталі без (1) та з конверсійним покриттям (2) в фоновому розчині

Висновки. Дослідження показали, що конверсійні покриття з оксидів молібдену можуть утворюватись на маловуглецевій сталі без зовнішньої поляризації в холодних конверсійних розчинах з додакою полімерного молібдату амонію. Прискорення цього процесу можна досягти катодною поляризацією сталі. Обгрунтовано доцільність використання хлориду амонію та ацетату цинку як основних компонентів розчину для формування оксидно-молібденових щільних покриттів чорного кольору (рН 5,3) або райдужного з різними відтінками (рН 3,8).

Список літератури:

1. Frolenkova S.V., Vorobyova V.I., Overchenko T.A., Skiba M.I. Ecologically safe modified solutions for deposition of conversion coatings on steel. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2018. № 6. P. 65–71.
2. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник/ За ред. Б. І. Байрачного. Харків: НТУУ «ХПІ», 2006. 272 с.
3. Magalhaes A., Mar gar a ICE, Marios OR. J. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Electroanalytical Chemistry*. 2004. № 2. P. 433–440.
4. SeJin Ahn., HyukSang Kwon, Macdonald D. Role of Chloride Ion in Passivity Breakdown on Iron and Nickel. *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 1. P. 482–490.
5. Frolenkova S., Overchenko T., Motronyuk T. Passivating anions effect on the anodic behavior of steel in a converting acetate solution. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. № 54(2). P. 443–446.
6. Донченко М.І, Срібна О.Г., Будицько С.В. Електрохімічне відновлення іонів молібдату при формуванні захисних конверсійних покриттів на сталі. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів. Спец. вип.* 2008. № 7. С. 587–592.
7. Azambuja D.S., I.L.Muller. The influence of acetate concentration on the dissolution of iron in aqueous solutions. *Corrosion Science*. 1994. V. 36. I. 11. P. 1835–1845.
8. Донченко М. І., Фроленкова С. В., Спрунчук В. І. Захист сталі від корозії в охолоджену розчині на основі ацетату калію. *Вісник національного технічного університету «ХПІ», тематичний випуск «Хімія, хіміятехнологія та екологія*. 2008. № 15. С. 43–47.

Frolenkova S.V. FORMATION OF CONVERSION MOLYBDATE COATINGS ON STEEL FOR PROTECTION FROM ATMOSPHERIC CORROSION. Part 1. MOLYBDENUM (IV) OXIDE FILMS FORMATION ON STEEL BY REDUCTION OF MOLYBDATE

The article analyzes the current state of protection of low-carbon steels by applying conversion coatings against atmospheric corrosion. The author pays special attention to molybdenum protective layers, which are gaining more and more popularity as a modern environmentally safe alternative to chromium-containing films.

The author proposed chloride-acetate solutions for applying molybdate conversion protective coatings. The expediency of each component is substantiated. NH_4^+ ions, introduced into the solution as ammonium molybdate, act as proton donors and significantly accelerate the reactions of reduction of molybdates to molybdenum (IV) compounds.

The author proved the effectiveness of the introduction of zinc acetate into the solution to reduce the rate of dissolution of the base metal. An important characteristic of the proposed solution for applying conversion molybdate coatings is also that it is used at room temperature. This significantly simplifies the technology of its application, excluding the factor of the need for heating equipment and special ventilation to remove vapors.

Solutions with pH 5.3 and 3.8 were used in the work to form molybdate conversion coatings. At the same time, it was established that acidification of the working solution with hydrochloric acid to pH 3.8 contributes to the accelerated formation of dark coatings on steel: the samples begin to darken after 1–2 minutes after immersion, while in solutions with pH 5.3, the color change began after 8–10 minutes of exposure in the volume.

This is consistent with the fact that when the solution is acidified, the process of molybdate recovery occurs faster. The author established and showed that cathodic polarization of the steel surface also accelerates the formation of dense molybdenum oxide layers. Their protective effect is also confirmed on the anodic curves, which show a 3.5-fold reduction in the dissolution currents of the steel surface with the applied conversion coating compared to the untreated one. The color of such protective layers, depending on the processing time, changes from iridescent gray-green shade to iridescent violet-blue.

Key words: conversion coatings, oxide-molybdenum layers, cathodic and anodic polarization, atmospheric corrosion.