

Chemical and potentiostatic formation of conversion molybdate coatings on mild steel's surface

Frolenkova S.V., Motronyuk T.I., Overchenko T.A., Ushchapovskiy D.Yu.,
Nahorniy A.

*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
Kiev, Peremohy Avenu 37, 03057*

Three directions of formation of molybdenum-based coatings on low-carbon steel have been developed: 1 - chemical passivation of steel with the formation of oxide protective films modified with molybdenum compounds; 2 - the restoration of molybdates on the surface of the active steel with the formation of layers of molybdenum dioxide; 3 - the potentiostatic formation of films containing compounds of molybdenum on passive or active steel.

For evaluation of the stability and protective effect of KP, the steel samples, after treatment in molybdenum-containing solutions, were transferred to distilled water or water, measured the potential and evaluated corrosion resistance by massometric method.

Keywords: film, molybdate, conversion coating protective effect, passive or active steel.

Хімічне та потенціостатичне формування конверсійних молибдатних покриттів на маловуглецевій сталі

Фроленкова С.В., Мотронюк Т.І., Оверченко Т.А., Ущяповський Д.Ю.,
Нагорний А.

Національний Технічний Університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Проспект Перемоги 37, 03057

В сучасному світі все частіше молибденвмісні конверсійні покриття (КП) використовуються замість хроматних, які зазвичай наносять як підшарок під лакофарбні або полімерні покриття, а також як самостійні для тимчасового захисту від атмосферної корозії. Екологічна небезпека технології хроматування спонукала до заміни хроматів на більш екологічно безпечні речовини, такі як трьохзарядний хром, перманганати, молибдати та ванадати. В більшості досліджень визнано, що найбільш перспективними є молибдати, які виявилися ефективними для підвищення корозійної стійкості в атмосфері алюмінію, магнію, цинку та їх сплавів. Але для захисту маловуглецевої сталі, яка є найбільш розповсюдженим матеріалом при виготовленні різноманітних деталей для багатьох галузей промисловості, задача заміни хроматів на даний момент не вирішена взагалі.

Метою даної роботи є дослідження процесів формування захисних плівок на маловуглецевій сталі в ацетатних та боратних розчинах з добавками молибдат-іонів. Підґрунтям для вибору ацетатів та боратів як основних компонентів електролітів слугували літературні відомості щодо певних пасивуючих властивостей цих аніонів [1-3].

1. Експериментальна частина

Розроблено три напрямки нанесення молибденвмісних покриттів на маловуглецеву сталь: 1 – хімічна пасивація сталі з утворенням оксидних захисних плівок, модифікованих сполуками молибдену; 2 – відновлення молибдатів на поверхні активної сталі з утворенням шарів діоксиду молибдену; 3 – потенціостатичне формування плівок, що містять сполуки молибдену, на пасивній або активній сталі.

Для оцінки стабільності та захисної дії КП сталеві зразки після обробки в молибденвмісних розчинах переносили у дистильовану або водогінну воду, вимірювали потенціал та оцінювали корозійну стійкість масометричним методом.

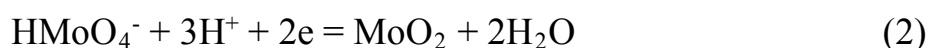
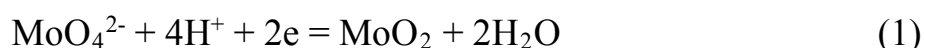
2. Результати та їх обговорення

В першому технологічному режимі самовільна пасивація сталі проявляється в зміщенні потенціалу в позитивному напрямку до величин порядку $+0,1 - +0,2$ В (н.в.е.). Зовнішній вигляд поверхні сталі при цьому практично не змінюється, корозія не відбувається. Час обробки поверхні становить 20 – 60 хв. Утворені сірі, інколи зі слабим райдужним відтінком, плівки мають післядію – тимчасово захищають сталь від корозії у воді та в повітряній атмосфері. За даними рентгенівського аналізу плівки містять 2 – 4 % молібдену.

В другому режимі потенціал сталі знаходиться в межах від $-0,3$ до $-0,4$ В (н.в.е.), де за рахунок анодної реакції окиснення заліза відбувається процес відновлення розчинних молібдатів до діоксиду молібдену. На поверхні сталі формуються чорні з синім відтінком захисні плівки, міцно зчеплені з поверхнею сталі. Рекомендована тривалість нанесення покриття становить $5 \div 10$ хв. Для прискорення процесів відновлення молібдату, в розчин додавали хлорид амонію.

Режим 3 дає можливість управляти складом та властивостями конверсійних покриттів. Зміщення потенціалу в позитивний бік до величини $0,7 \div 0,9$ В обумовлює збільшення товщини та захисної дії пасивної плівки оксиду трьохзарядного заліза, але перешкоджає відновленню молібдату. Зміщення потенціалу в негативний бік до $E=(-0,7) \div (-0,8)$ В обумовлює прискорення відновлення молібдату до діоксиду молібдену з утворенням фазової плівки з одночасним катодним захистом сталі від подальшого розчинення [4].

Потенціал відновлення молібдатів залежить від складу розчину, головним чином від рН. Розрахункові значення рівноважних потенціалів реакцій [4,5]



наведені в таблиці (утворення полімерних іонів не враховували).

Заданий сталий потенціал сталі забезпечували за допомогою потенціостата. Досліджено також можливість управління величиною потенціалу шляхом введення в розчин певних добавок та внутрішнього електролізу. Так, добавки

іонів нітратної кислоти та трьохзарядного заліза сприяють зміщенню потенціалу пасивної сталі в позитивний бік.

Таблиця. Рівноважна концентрація іонів молібдату та потенціали їх відновлення при загальній концентрації молібдену $4,85 \cdot 10^{-3}$ М

рН розчину	$C_{\text{MoO}_4^{2-}}$, М·10 ³	$C_{\text{HMoO}_4^-}$, М·10 ³	Рівноважні потенціали, В (н.в.е)	
			Реакція (1)	Реакція (2)
5,3	0,807	4,043	-0,112	-0,11
3,8	0,030	4,820	0,024	0,02

Поглиблення пасивного стану досягається також наступними шляхами: утворення на поверхні сталі малорозчинних сполук (добавки катіонів цинку, кальцію, бісмуту, стануму, аніони фосфатів, ацетатів); прискорення реакцій відновлення молібдатів (добавки катіонів амонію, аніонів дігідрофосфатів); формування захисних адсорбційних шарів (аніони органічних кислот, органічні інгібітори).

Зміщення потенціалу сталі до величини, що обумовлює її катодний захист (технологічний режим 2), досягається зовнішнім контактом сталевих зразків з цинком в комірці з катіонообмінною мембраною (метод внутрішнього електролізу). Сталь занурювали в основний електроліт, а цинк - в фоновий розчин хлориду амонію. При короткому замиканні електродів цинк нав'язує сталі свій негативний потенціал. Величину потенціалу сталі регулювали глибиною занурення, тобто площею цинкового анода. Аноліт поступово збагачується на йони цинку, хоча швидкість розчинення цинку досить мала. При накопиченні великої кількості йонів цинку аноліт можна використовувати для приготування хлористоамонійного електроліту цинкування.

3. Висновки

При формуванні покриття методом внутрішнього електролізу потенціал сталі мало змінювався в часі. Товщину КП визначали масометричним методом в розрахунку на діоксид молібдену. За одну годину осадження при потенціалі

$E = -0,75$ В було отримане покриття товщиною 2,5 мкм. Покриття мало чорний насичений колір, було щільним та міцно зчепленим зі сталеву поверхнею.

Найкращі з точки зору захисної дії КП результати одержано при таких режимах обробки сталі:

1– пасивація сталі при заданому високому позитивному потенціалі (сірі плівки);

2–потенціостатичне формування плівки діоксиду молібдену при високому негативному потенціалі, який обумовлює катодний захист сталі і запобігає підтравленню сталльної основи (чорні плівки);

3–двостадійна обробка – пасивація сталі з накладанням потенціостатичного відновлення молібдату (чорні, темносині плівки з райдужними відтінками);

4–потенціостатична обробка сталі при потенціалі $-0,15 \div -0,3$ В в такому пасивуючому розчині, де сталь знаходиться в пасивному стані, а молібдати відновлюються, хоча і з невеликою швидкістю (райдужні плівки). Оброблені в подібному режимі сталні зразки переносили у воду і вони залишалися пасивними без ознак корозії впродовж всього терміну випробувань – 168 год.

Літературні посилання

[1] Lv Jinlong, Liang Tongxiang, 2016. The effect of passivated potential on the passive films formed on pure chromium in borate buffer solution. *Surface and Interface Analysis* 49 (6).

[2] Donchenko, M.I., Frolenkova, S.V. and Motronyuk, T.I., 2016. The mechanism of mild steel passivation by oxometalates and halogenates in aqueous solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, pp. 26–31.

[3] Frolenkova S.V., Vorobyova V.I., Overchenko T.A., Skiba M.I., 2018. Ecologically safe modified solutions for deposition of conversion coatings on steel. *Naukovyi Visnyk NHU*, № 6, pp.65–71, ISSN 2071-2227.

[4] Christy, Mary A., Rajendran, S., A Sharmila, A., Devadharshini, K., Sangeetha, P. and Krishnaveni, A., 2015. Corrosion Inhibition by Oxyanions. *Int. J. Nano. Corr. Sci. Engg.*, 2(3), pp. 46–59.

[5] Trela Joanna and Scendo Mieczysław, 2015. Sodium molybdate (VI) as a corrosion inhibitor of carbon steel. *Technical Issues*, 2, pp. 47–53.