

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 621.79.02

ВЛИЯНИЕ ПАССИВИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ СИСТЕМЫ  
СТАЛЬ — ПОРИСТОЕ АЛЮМИНИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ  
НА ЕЕ АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В КИСЛОТНОМ РАСТВОРЕ

В. Н. ОВЧИЯН, К. Г. КАЗАРЯН, С. Е. АГАБАБЯН,  
С. М. СЕДРАКЯН и А. А. АКОПЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 VII 1992

Описан эффективный и практически целесообразный комплексный метод защиты от коррозии, сочетающий в себе получение на стали пористого покрытия и последующую термохимическую обработку, в результате которой достигается заполнение пор в пассивации системы.

Изучено, в частности, анодное поведение стали с алюминиевым покрытием, нанесенным упруго-деформационным способом и далее подвергнутым термохимической обработке в силикатно-фосфатном растворе.

Рис. 1, библиограф. ссылки 4.

Известны многочисленные способы обработки поверхности металлов, проводимые с целью формирования защитных слоев, способных противостоять агрессивному воздействию коррозионных сред. Однако они предназначены, как правило, для повышения коррозионной стойкости монометалла, например, только стали или только алюминия [1, 2], и не применимы в случаях, когда в защищаемых конструкциях разнородные металлические материалы находятся в контакте друг с другом.

Если на поверхность защищаемой стали нанесено пористое металлическое покрытие, то оно не может быть использовано в достаточно агрессивных средах (например, в кислотах), т. к. это приведет к быстрому разрушению либо собственно поверхностного слоя (в случае более электроотрицательного покрытия, например Zn) и быстрому оголению стальной поверхности, либо к ускоренному растворению основного металла (стали) в порах в гальванической паре с более электроположительным (например, хромовым) покрытием.

Большинство металлических защитных покрытий, наносимых тем или иным способом, отличается пористостью. Учитывая, что получение беспористого коррозионно-стойкого покрытия является серьезной проблемой, одним из рациональных путей повышения стойкости системы сталь-пористое покрытие является использование прогрессивного и доступного способа нанесения пористого металлического покрытия в сочетании с последующей пассивирующей обработкой системы, в результате которой оказываются запассивированными открытые участки металлической основы и поверхность покрытия и полностью устраняется пористость.

В данной работе изучена эффективность разработанного одним из авторов статьи способа повышения коррозионной стойкости углеродистой стали с нанесенным на ее поверхность пористым покрытием на основе алюминия. Были испытаны образцы стали 08 кп с покрытиями из  $Al$ ,  $Al + Al_2O_3$  и  $Si + (Al + Al_2O_3)$ , которые наносились новым упруго-деформационным способом [3]. В соответствии с указанным способом формирование покрытия осуществляется в результате твердофазных химических реакций с порошкообразными частицами материала покрытия.

Предлагаемый способ пассивирующей обработки заключался в нанесении на испытуемый образец тонкого слоя щелочного силикатно-фосфатного раствора с высоким силикатным модулем ( $SiO_2 : Na_2O > 3$ ) и последующей термообработке. Цикл обработки включал в себя следующие операции: выдержку в пассивирующем растворе в течение нескольких секунд, неполную воздушную сушку в течение 30 мин, затем термообработку при температуре  $150^\circ$  в течение 1 ч.

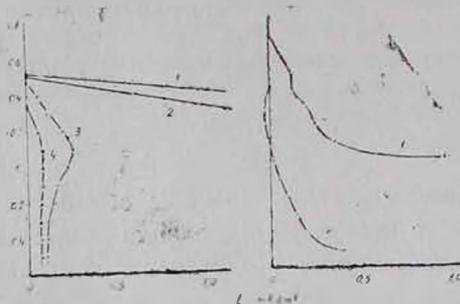


Рис. Анодные потенциостатические кривые в  $0,1\%$   $H_2SO_4$  стали 08 кп (а) и алюминия АД0 (б): 1 — в исходном состоянии; 2 — после однократной обработки; 3 — после трехкратной обработки; 4 — после трехкратной обработки ржавой поверхностью.

Кривые анодной поляризации были получены потенциостатическим методом путем ступенчатого повышения потенциала (по  $100\text{ мВ}$ ) от начального значения (приобретаемого через 15 мин после погружения в электролит) с выдержкой при каждом данном значении потенциала в течение 30 мин. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Электролитом служил  $0,1\%$  водный раствор серной кислоты, который моделирует ряд кислых технологических сред, встречающихся в различных отраслях промышленности.

Описываемый способ обработки стали с пористым покрытием на основе  $Al$  должен прежде всего удовлетворять требованию наилучшего пассивирования обоих компонентов биметаллической системы. С этой целью было предпринято электрохимическое изучение в кислой среде как в отдельности стали и алюминия, так и стали с покрытием.

Из кривых рисунка видно, что в исходном (без обработки) состоянии  $Al$  и в особенности сталь (кр. 1) не отличаются высокой коррозионной стойкостью. Однократная обработка (выдержка в растворе,

сушка и термообработка) заметно улучшает противокоррозионные свойства металлов (кр. 2). Высокая стойкость с одновременным смещением начального (квазистационарного) потенциала в положительную сторону для стали наблюдается после трехкратной обработки. Особенно заметен эффект приобретения пассивного состояния для стали при наличии ржавчины на поверхности (кр. 4).

Для Al даже однократная обработка уже приводит к сильному смещению начального потенциала в область более положительных значений, существенному уменьшению токов растворения в пассивном состоянии и расширению области пассивности за счет сдвига потенциала перепассивации к более положительным значениям (с  $-0,3$  до  $+0,4$  В). Сильное уменьшение анодных токов в пассивном состоянии и превалирование по этой причине катодных токов приводит к образованию на поляризационной кривой катодной петли (с  $-0,4$  до  $0,1$  В).

В результате обработки образуются защитные поверхностные слои: на доступной поверхности стали—ферросиликаты и фосфаты сложного состава и строения [4], а на Al—продукты термохимического взаимодействия бёмита с компонентами раствора [2] с одновременным заполнением пор образующимся неорганическим полимерным материалом.

В дополнение к сказанному следует отметить, что в результате проведения пассивирующей обработки в течение 1 цикла скорость коррозии стали в 0,1%  $H_2SO_4$  снижается в 3,3 раза и составляет в среднем 0,5 г/м<sup>2</sup>ч, а алюминия—более 2 раз и достигает 0,2 г/м<sup>2</sup>ч.

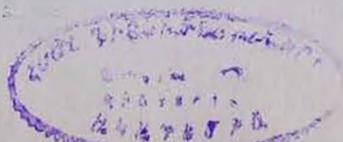
Если предлагаемый цикл пассивации повторить несколько раз, то коррозионную стойкость можно повысить в еще большей степени. Так, после трехкратной обработки стойкость стали заметно повышается (скорость коррозии составляет менее 0,2 г/м<sup>2</sup>ч).

Характерно, что поверхность стали, на которой имеются продукты коррозии (ржавчина), легче подвергается пассивации (кр. 4) и приобретает более высокую коррозионную стойкость, нежели отшлифованная поверхность.

Изучение поляризационных кривых стали с различными покрытиями на основе Al как в исходном состоянии, так и после обработки показало, что само по себе наличие покрытия недостаточно улучшает стойкость системы сталь-покрытие (анодные токи растворения достаточно велики), очевидно, по причине его пористости. Не исключено также некоторое стимулирующее влияние большой поверхности алюминиевого покрытия, служащего эффективным катодом.

Из покрытий, составленных с применением порошков Al, Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Si+(Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), наиболее благоприятное влияние на стойкость стали оказывает покрытие, полученное из порошка чистого Al.

Обработка поверхности системы сталь-покрытие силикатно-фосфатным раствором с дальнейшей сушкой и термообработкой, выполненная в 3 последовательных цикла, значительно повышает коррозионную стойкость металлической системы—последняя приобретает устой-



чивое пассивное состояние. Оно несколько изменяется после 14 суток испытания стали с покрытием в 0,1%  $H_2SO_4$ . Несмотря на наблюдаемое сокращение области пассивного состояния, тем не менее при потенциалах, не слишком удаленных от стационарных значений, по-прежнему сохраняются малые анодные токи.

При длительном испытании возможно некоторое нарушение сплошности силикатно-фосфатного покрытия и частичное проникновение электролита сквозь само покрытие. В этом случае сохранение высокой стойкости связано с появлением в порах продуктов коррозии железа и, вследствие этого, высокой поляризацией стали, поддерживаемой функционированием эффективного катодного слоя.

Экспериментальный материал иллюстрирует высокую эффективность комплексного метода защиты от коррозии путем получения на стали пористого алюминиевого покрытия в сочетании с пассивирующей обработкой, который позволяет повысить коррозионную стойкость эксплуатируемых в достаточно агрессивных условиях различных металлических систем—труб, резервуаров, строительных конструкций и т. д.

«ՊՈՂՊԱՏ-ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԱՆՅՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ՊԱՏՎԱԾՔ» ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ  
ՊԱՄՎԱՅՆՈՂ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ  
ՆՐԱ ԱՆՈՒԱՅԻՆ ՎԱՐՔԻ ՎՐԱ

Վ. Ն. ՕՎՉԻԱՆ, Կ. Գ. ԿԱԶԱՐԻԱՆ, Ս. Ե. ԱԳԱԲԻԱՆ, Ս. Մ. ՍԵԴՐԱԿԻԱՆ և Հ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Նկարագրված է էֆեկտիվ և գործնականապես նպատակահարմար կոմպլեքսային հակակոռոզիական եղանակ, որն իր մեջ ղուղակցում է պողպատի վրա ծակոտկեն ալյումինային պատվածքի ստացումն ու նրան հաջորդող ջերմաքիմիական մշակումը: Արդյունքում տեղի է ունենում ծակոտիների լցում և համակարգի պասիվացում:

Մասնավորապես ուսումնասիրված է առաձգական-դեֆորմացիոն եղանակով ալյումինապատված, ապա սիլիկատ-ֆոսֆատային լուծույթում ջերմաքիմիական մշակման ենթարկված պողպատի էլեկտրաքիմիական վարքը:

THE INFLUENCE OF THE PASSIVATING TREATMENT OF  
THE „STEEL—POROUS ALUMINIUM LAYER“ SYSTEM  
ON ITS ANODIC BEHAVIOUR IN ACID SOLUTION

V. N. OVCHIYAN, K. G. KAZARIAN, S. E. AGABABIAN, S. M. SEDRAKIAN  
and H. A. HAKOPIAN

The efficient and practically expendent complex anticorrosive method, which combines covering the steel surface by a porous layer and following by a thermochemical treatment, has been discribed. Due to this treatment filling of the pores and passivation of the system take place.

The electrochemical behaviour of the aluminium coated steel, which is deposited by a elastic-deformation way and then subjected to thermochemical treatment in a silicate—phosphate solution, has been studied.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грилихес С. Я. — Оксидированные и фосфатные покрытия металлов. Л., Машиностроение, 1978, с. 90.
2. Пат. 55-58391 (1980), Япония/Тамура Тору, Кондо Киёси — РЖКоррозия, 1981, II К 310.
3. Enikolopian N. S., Danteljan N. G., Kazartan K. G. — International Symposium on Mechanical Alloying (ISMA), Kyoto, Japan, 1991, p. 161.
4. Овчян В. П., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.

*Химический журнал Армении, т. 48, № 1—3, стр. 19—28 (1995 г.)*

УДК 661.183.6:542.46

### СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, А. Б. МУРАДЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 IV 1994

Исследован процесс синтеза гидросиликатов в гидротермальных условиях и высокотемпературных модификаций диоксида кремния. Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, соотношение Ж:Т в исходной пульпе, дисперсность диоксида кремния на скорость процесса синтеза при мольном соотношении исходного продукта С/S 0,95—1,0.

Установлено, что при использовании в синтезе гидросиликатов в качестве диоксида кремния  $\gamma$ -тридимита или  $\beta$ -кristобалита взамен низкотемпературного  $\beta$ -кварца скорость реакции резко возрастает, а температура синтеза снижается. Показано, что при температуре 130—150° и продолжительности 2 ч происходит стопроцентное превращение оксида кальция.

Исследованиями полученных продуктов при помощи ДТА, рентгенографического и химического методов анализа, подтверждено образование гидромоносиликата кальция, минуя получение промежуточной  $C_2SH$ -фазы. При обжиге полученных гидросиликатов при 900—1200° получен волластонит  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций.

Синтез гидросиликатов в промышленных условиях проводился на непрерывно действующей установке производительностью 0,5 т гидросиликатов в час, а гидратация и обжиг проводились во вращающейся печи размером 36×1,7 м.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 19.

На основании большого количества данных, накопленных в настоящее время по изучению системы  $CaO-SiO_2-H_2O$  (C—S—H), полученных при гидротермальной обработке оксида кальция и кремнезема при различных соотношениях C:S, установлено, что состав гидросиликатов кальция изменяется в широких пределах в зависимости от исходного сырья, соотношения компонентов и условий синтеза [1—3].