

УДК 621.794.61

С.А. Демин<sup>1</sup>, С.С. Виноградов<sup>1</sup>**РЕМОНТ ХИМИЧЕСКОГО ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ  
НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-43-50

*Исследованы защитные свойства пленок, образованных на углеродистой стали в растворах серосодержащих веществ, окислителей и танина, а также катодной обработкой в молибдатном растворе. Защитная способность молибдатной пленки выше защитной способности химического оксидного покрытия, получаемого в щелочном растворе. Показана возможность ремонта поврежденного химического оксидного покрытия на углеродистой стали путем локальной катодной обработки поверхности стали натиранием маркером с молибдатным раствором.*

**Ключевые слова:** ремонт химического оксидного покрытия, молибдатная пленка, локальная катодная обработка, натирание, защитная способность, углеродистые стали.

S.A. Dyomin<sup>1</sup>, S.S. Vinogradov<sup>1</sup>**REPAIR OF CHEMICAL OXIDE COATING  
ON CARBON STEEL**

*Protective properties of the films formed on carbon steel in solutions of sulfur-containing substances, oxidizers and the tannin, and also the cathode processing in molybdenum solution are investigated. Protective ability of molybdenum film is higher than protective ability of the chemical oxide coating received in caustic solution. Possibility of repair of the damaged chemical oxide coating on carbon steel by way local cathode surface treatment of steel by rubbing by marker with molybdenum solution is shown.*

**Keywords:** repair of chemical oxide coating, molybdenum film, local cathode treatment, rubbing, protective ability, carbon steels.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Решение проблемы надежности и долговечности машин и механизмов, экономного расходования материалов, энергии и трудовых ресурсов неразрывно связано с обеспечением эффективной защиты поверхностей деталей и конструкций от коррозии [1]. Коррозионные поражения являются основной причиной разрушения металлических конструкций и сооружений [2]. Своевременная защита стальных изделий от коррозионных повреждений – одно из главных направлений для увеличения долговечности и надежности металлоконструкций [3, 4]. Особое место в увеличении долговечности изделия занимают ремонтные мероприятия, которые позволяют сохранить деталь и вернуть ее в эксплуатацию путем восстановления противокоррозионной защиты [5–7].

Одним из широко применяемых защитных покрытий (особенно в условиях контакта с маслами и топливом) является химическое оксидное покрытие, наносимое на такие детали, как шестерни, зубчатые колеса, оси, втулки, штоки, стержни и т. п.

Химическое оксидирование углеродистых сталей проводят в высококонцентрированных растворах щелочей с нитратами и нитритами при высокой температуре (125–155°C) [8]. В результате образуется тонкая пленка, состоящая из магнитного оксида железа  $Fe_3O_4$  [9]. Недостаточная микротвердость и малая толщина (~1 мкм) оксидной пленки способствуют ее частому разрушению при механических воздействиях. Восстановление химического оксидного покрытия путем его повторного нанесения требует демонтажа изделия из-за высокой агрессивности и повышенной температуры раствора оксидирования.

Целью данной работы являлась разработка технологии локального ремонта химического оксидного покрытия на углеродистой стали с использованием раствора, не содержащего веществ первого класса опасности, и без необходимости его нагрева.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.2. «Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Материалы и методы

Для выполнения данной работы использовали образцы из стали 30ХГСА с пределом прочности  $\sigma_b=1450\pm 50$  МПа. Все электролиты и растворы готовили с применением дистиллированной воды по ГОСТ 6709 путем последовательного растворения расчетного количества соответствующих химических реактивов квалификации не ниже «ч». Локальные химические покрытия наносили с помощью маркера под заправку, в который заливали исследуемый раствор. Для электрохимического нанесения покрытий внутрь заправленного маркера вставляли проволоку из стали 12Х18Н10Т до упора в пористый наконечник маркера. Свободный конец проволоки подключали к стабилизированному источнику питания Б5-47. Защитные свойства получаемого покрытия определяли методом капли по ГОСТ 9.302 п. 6.2. Качественное покрытие обеспечивает отсутствие выделения контактной меди в течение 30 с при нанесении на поверхность раствора, содержащего сульфат меди с концентрацией 20 г/л. Шероховатость поверхности измеряли при помощи лазерного конфокального микроскопа OLYMPUS LEXT 4100.

### Результаты и обсуждение

Ремонт поврежденной оксидной пленки заключается в создании на поврежденном участке стальной поверхности пленки черного цвета, состоящей из неорганических соединений железа, обладающей защитной способностью не ниже защитной способности химического оксидного покрытия (не менее 30 с до появления контактной меди в капле раствора медного купороса 20 г/л) и шероховатостью на уровне шероховатости химического оксидного покрытия. Кроме того, раствор для ремонта оксидной пленки не должен содержать веществ первого класса опасности.

Для локального ремонта химического оксидного покрытия на деталях из углеродистой стали использовали растворы различных неорганических соединений, образующих на поверхности стали защитные пленки.

Одним из известных способов получения качественных пленок на стали является оксалатирование. Получение прочного оксалатного покрытия достигается выдержкой детали в течение 15 мин в растворе, содержащем, г/л: 24 щавелевой кислоты, 12 оксалата натрия, 6 бихромата калия, 180 хлорида калия. Оксалатное покрытие хорошо адсорбирует и удерживает смазку, что обеспечивает высокую скорость волочения и сохранение размеров изделий [10]. Однако метод сопровождается применением вещества первого класса опасности, содержащего ионы  $Cr(VI)$ , поэтому данный раствор не исследовался.

Для снижения класса опасности раствора оксалатирования вместо хромсодержащего соединения использовали серосодержащие вещества, способствующие образованию на поверхности стали плотных сульфидных пленок. Внешний вид стальных образцов после обработки в оксалатных растворах, содержащих серосодержащие вещества, приведен на рис. 1.

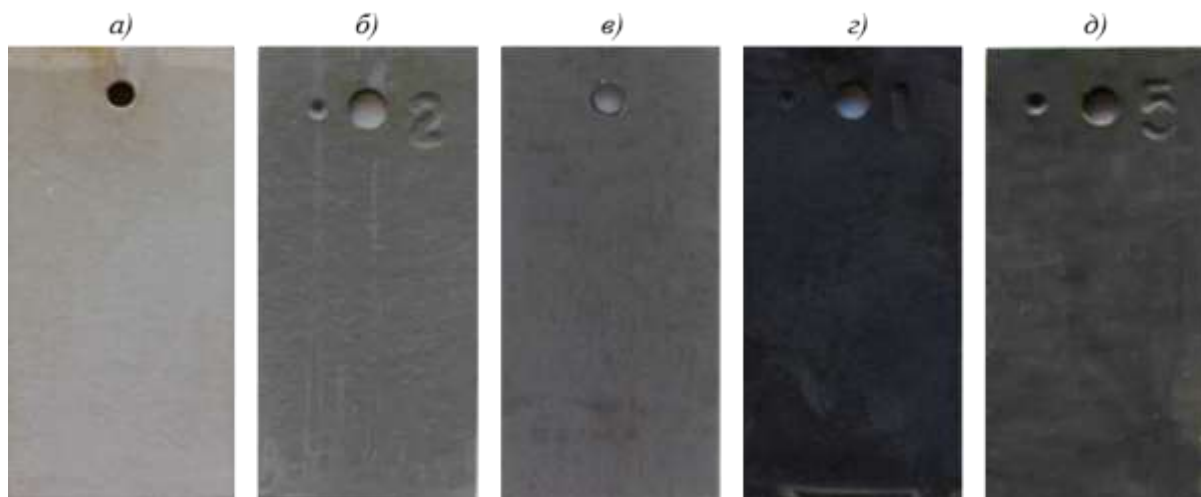


Рис. 1. Внешний вид образцов из стали 30ХГСА после пескоструйной обработки (а); после обработки в оксалатном растворе (б), в оксалатном растворе с персульфатами (в), тиосульфатами (г) и сульфитами (д)

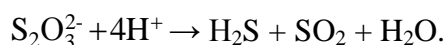
Добавление персульфатных ионов способствует получению более темных и более плотных пленок на углеродистых сталях, однако защитные свойства образующихся оксидных пленок заметно уступают химическим оксидным покрытиям (табл. 1). Увеличение концентрации персульфатов приводит к увеличению скорости роста таких пленок, но практически не оказывает влияния на их защитную способность: она остается существенно ниже защитной способности химического оксидного покрытия.

Таблица 1

**Влияние добавки персульфат-ионов на защитные свойства пленки**

Концентрация ионов оксалата [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], г/л	Концентрация ионов персульфата [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ], г/л	Время до появления контактной меди (по ГОСТ 9.302, п. 6.2), с
50	0	5–9
	25	6–10
	50	8–13
	100	8–14

Особенностью применения тиосульфатов в качестве серосодержащих веществ является необходимость подкисления растворов для разложения тиосульфатов до сероводорода и сернистого газа:



В результате на поверхности стали образуется матовая пленка глубокого черного цвета. Рост концентрации тиосульфатов в растворе приводит к увеличению скорости образования защитной пленки и способствует образованию обильного шлама. Защитная способность образующейся пленки неудовлетворительная (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние добавки тиосульфат-ионов на защитные свойства пленки**

Концентрация ионов оксалата [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], г/л	Концентрация ионов тиосульфатов [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], г/л	Время до появления контактной меди (по ГОСТ 9.302, п. 6.2), с
50	0	5–9
	10	4–10
	25	5–12
	50	4–15
	100	4–15

Кроме указанных ранее серосодержащих веществ, получение защитных пленок на низколегированных углеродистых сталях возможно также с помощью сульфитов [11]. Неорганические сульфиты переходных металлов являются нерастворимыми соединениями и образуют на поверхности детали пленку черного цвета. Для начала реакции необходимо образование ионов Fe<sup>2+</sup>, что достигается путем снижения pH раствора добавлением в него щавелевой кислоты в концентрации 50 г/л. Влияние концентрации сульфит-ионов на свойства защитной пленки приведено в табл. 3. Снижение качества получаемой пленки связано с повышением pH раствора с ростом концентрации сульфит-ионов. При добавлении сульфитов щелочных металлов pH оксалатного раствора повышается с 2,5 до 8,5, что отрицательно сказывается на травящей способности раствора: затрудняется образование на поверхности образца ионов железа и, следовательно, прекращается рост и уплотнение сульфитной пленки.

Таблица 3

**Влияние концентрации сульфит-ионов на защитные свойства пленки**

Концентрация ионов оксалата [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], г/л	Концентрация сульфит-ионов [SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], г/л	Время до появления контактной меди (по ГОСТ 9.302, п. 6.2), с
50	0	5–9
	10	5–9
	25	4–10
	50	3–7
	100	4–6

Как и в случае использования предыдущих серосодержащих веществ, добавление в оксалатный раствор сульфитов не привело к образованию пленки с требуемой защитной способностью (табл. 3).

При реставрационных работах для получения темных защитных пленок на стали известно применение танина. Танины представляют собой группу фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество гидроксильных групп, которые способствуют образованию прочных танатных комплексов с ионами железа. После многократной обработки 20%-ным водно-спиртовым раствором танина с промежуточными сушками на стальной поверхности образуется танатная пленка черного или черно-фиолетового цвета. Более эффективным является раствор танина с добавлением до 10% концентрированной фосфорной кислоты [12, 13]. Влияние концентрации танина на защитные свойства пленки приведено в табл. 4.

Таблица 4

**Влияние концентрации танина на защитные свойства пленки**

Концентрация танина, г/л	Время до появления контактной меди (по ГОСТ 9.302, п. 6.2), с
10	2–5
25	3–6
50	3–9
100	4–10

Пленки, образующиеся после обработки низколегированной стали в растворах танина, отличаются значительной толщиной (до 10 мкм) и обладают выраженной кристаллическостью, что отрицательно сказывается на их защитной способности вследствие высокой пористости. В легких атмосферных условиях танатная пленка может проявлять способность к самозалечиванию вследствие подвижности гидратированных танатных комплексов железа. Но при воздействии более сильных коррозионных агентов такая пленка не может защитить стальную поверхность от коррозии. Высокая пористость танатной пленки и недостаточная прочность танатных комплексов железа определяют ее низкую защитную способность при воздействии сульфата меди (табл. 4).

Еще одним способом создания неорганических пленок на поверхности стали является ее обработка в среде окислителей [11, 14]. Применение веществ-окислителей приводит к появлению на поверхности стали пленки со следами побежалости, состоящей из оксидов железа и различной степени окисления ионов металлов, входящих в состав окислителей. Примеры защитной способности пленок, полученных с использованием окислителей, приведены в табл. 5.

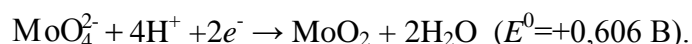
Таблица 5

**Влияние окислителей на защитные свойства пленки**

Анион-окислитель	Время до появления контактной меди (по ГОСТ 9.302, п. 6.2), с
Перманганат $MnO_4^-$	10–15
Нитрит $NO_2^-$	8–12
Нитрат $NO_3^-$	6–8
Вольфрамат $WO_4^{2-}$	10–20
Ванадат $VO_3^-$	8–14

Наиболее качественные пленки получались при подкислении рабочих растворов до значений pH от 3 до 4. При более низких значениях pH пленки практически не образовывались из-за высокой концентрации кислот и образования растворимых солей железа. При более высоких значениях pH в нейтральных или щелочных растворах образование пленки значительно замедлялось или прекращалось в связи с незначительной скоростью растворения стали с образованием ионов железа  $Fe^{+2}$ .

Известны окислительные свойства соединений молибдена, находящихся в высшей степени окисления. Наибольший окислительный потенциал молибдаты проявляют в кислой среде:



По окислительному потенциалу молибдаты значительно уступают перманганат-ионам  $MnO_4^-$  ( $E^0 = +1,5 \text{ В}$ ) и приближаются к вольфрамат-ионам  $WO_4^{2-}$  ( $E^0 = +0,8 \text{ В}$ ).

Для получения защитных оксидных пленок на образцах из низколегированной углеродистой стали использовали растворы молибдата аммония с концентрацией от 50 до 200 г/л с подкислением растворами неорганических кислот. При сильном подкислении рабочих растворов ниже  $\text{pH}=4,0$  наблюдается коагуляция растворов молибдатов. Снижение в рабочих растворах концентрации кислот, повышение  $\text{pH}$  до 5–6 обеспечивают стабильность применяемых растворов, однако при этом отмечается крайне низкая скорость образования защитной пленки. Пленка, образующаяся на углеродистой стали в молибдатном растворе, обладает неудовлетворительной защитной способностью: время до появления контактной меди по ГОСТ 9.302 составляет от 9 до 13 с.

С целью повышения защитной способности пленок, получаемых на углеродистой стали в молибдатных растворах, опробована технология электрохимического восстановления молибдатных соединений. Известно электроосаждение черных молибденовых покрытий из электролита, содержащего 100 г/л молибдата аммония и 10 г/л плавиковой кислоты, при температуре  $40^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  [9]. Черное покрытие получается при электроосаждении сплава железо-молибден из электролита, содержащего 10 г/л молибдата натрия, 2–10 г/л сульфата железа, 20 г/л лимонной кислоты и аммиака до  $\text{pH}=3,9\text{--}4,5$ , при температуре  $60^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $0,7\text{--}1,0 \text{ А/дм}^2$ . Независимо от содержания в сплаве молибдена (45–70%) получаемые покрытия окрашены в черный цвет и содержат примеси гидроксидов молибдена [15].

Для ремонта поврежденного химического оксидного покрытия на углеродистой стали локальным способом [16] использовали маркер, заправленный раствором молибдата аммония с добавкой ЦКН-3, которая используется в аммиакатных электролитах цинкования для повышения качества цинковых покрытий. Деталь с поврежденным покрытием подключали к отрицательному полюсу источника тока, свободный конец нержавеющей проволоки, закрепленной в маркере, – к положительному полюсу источника тока. Покрытие наносили путем натирания поверхности детали при плотности тока от 5 до  $10 \text{ А/дм}^2$ . Изменение плотности тока оказывает влияние на скорость образования защитной пленки и мало влияет на защитную способность осаждаемого покрытия. Цвет образующейся молибдатной пленки на шлифованной поверхности – полублестящий черный, приближающийся к цвету химического оксидного покрытия, полученного в щелочном растворе. Внешний вид образцов из стали 30ХГСА с химическим оксидным покрытием и с молибдатной пленкой представлен на рис. 2.



Рис. 2. Внешний вид образцов из стали 30ХГСА с химическим оксидным покрытием (а) и с молибдатной пленкой (б)

Для моделирования процесса ремонта химического оксидного покрытия изготовлены образцы из стали 30ХГСА размером 50×50×2 мм с химическим оксидным покрытием, нанесенным из раствора, г/л: 600 гидроксида натрия, 130 нитрата натрия, 50 нитрита натрия, при температуре 140°С в течение 45 мин. На одном краю образца с помощью наждачной бумаги повреждали оксидное покрытие (рис. 3, а). Часть участка с поврежденным оксидным покрытием ограждали от остальной поверхности маской из малярного скотча. На этот участок наносили молибдатную пленку натиранием маркером с молибдатным раствором при плотности тока 7,5 А/дм<sup>2</sup> до появления пленки черно цвета (рис. 3, б).



Рис. 3. Внешний вид образцов из стали 30ХГСА:

а – с поврежденным на правом краю образца химическим оксидным покрытием; б – с нанесенной молибдатной пленкой на часть поврежденного участка химического оксидного покрытия

Результаты сравнительных испытаний образцов с химическим оксидным покрытием и образцов с молибдатной пленкой представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Результаты сравнительных испытаний образцов из стали 30ХГСА с молибдатной пленкой и химическим оксидированием**

Вид покрытия	Время до появления контактной меди (по ГОСТ 9.302, п. 6.2), с	Шероховатость, мкм	
		$R_a$	$R_z$
Химическое оксидное	36–45	0,350	1,378
Молибдатная обработка	40–55	0,380	1,320

По результатам сравнительных испытаний можно сделать вывод о том, что шероховатость поверхности после молибдатной обработки существенно не изменяется и находится на уровне шероховатости химического оксидного покрытия. Защитная способность молибдатной пленки (по ГОСТ 9.302, п. 6.2) превосходит защитную способность стандартного химического оксидного покрытия.

### Заключения

Пленки, образованные как серосодержащими и оксидными соединениями железа, так и танатными комплексами железа, обладают неудовлетворительной защитной способностью.

Пленки, образованные на стальной поверхности в результате катодной обработки в молибдатном растворе, обладают защитной способностью, превышающей защитную способность химического оксидного покрытия. Шероховатость поверхности после молибдатной обработки находится на уровне шероховатости химического оксидного покрытия.

Раствор для локального ремонта химических оксидных покрытий не содержит веществ первого класса опасности, а процесс получения защитной пленки не требует подогрева раствора и специального оборудования, что позволяет наносить защитное покрытие на изделия локально и без их демонтажа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Добромислов А.Н. Диагностика повреждений зданий и инженерных сооружений. М.: АСВ, 2006. 256 с.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. 2010. №4. С. 2–7.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
6. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. №6. С. 70–81.
7. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
8. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. М.: Машиностроение. 1985. Т. 2. 1985. С. 57–60.
9. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. Гальванотехника. М.: Металлургия, 1987. С. 484–485.
10. Справочное руководство по гальванотехнике / под ред. В.И. Лайнера; пер. с нем. Н.Б. Сциборовской. М.: Металлургия. 1972. Ч. III: Неорганические покрытия. Окраска металлов. Коррозия. Испытание покрытий. 423 с.
11. Сухотин А.Н. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 320 с.
12. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Л. Химия, 1990. 304 с.
13. Шемаханская М.С., Леменовский Д.А., Лакшин Б.В., Бруслова Г.П. Новые методы в реставрации археологического металла // *Вестник реставрации музейных ценностей*. 2008. №1 (11). С. 64.
14. Лаворко П.К. Оксидирование металлов. Киев: Машгиз, 1951. С. 38–41.
15. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия. 1990. С.160–161.
16. Салахова Р.К., Ильин В.А., Семенычев В.В., Тюриков Е.В. Избирательное нанесение защитных электрохимических покрытий // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2008. Т. XVI. №4. С. 36–40.