

УДК 620.193.2:620.193.7

Влияние ингибиторов на основе октановой кислоты на коррозионно-электрохимические свойства оксидно-керамических покрытий $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ на нелегированной стали

С.М. Решетников, А.В. Тюкалов* и Е.В. Харанжевский

ФГБОУ ВО “Удмуртский государственный университет”, 426034, г. Ижевск,
ул. Университетская, 1
*e-mail: teentyk@mail.ru

Аннотация

Исследовано влияние смесевых ингибиторов на основе октановой кислоты и соединений азота с отрицательной степенью окисления на коррозионные свойства оксидно-керамического покрытия состава $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$. Покрытие синтезировали путем лазерного спекания порошковой смеси на поверхности низкоуглеродистой нелегированной стали. В результате лазерной обработки на поверхности металла образуется оксидно-керамический слой, который обладает антифрикционными свойствами и высокой твердостью. Исследован фазовый состав и рельеф поверхности полученного композита. Установлено снижение коррозионной стойкости полученного композита в условиях электрохимической коррозии в среде нейтрального буферного раствора по сравнению с необработанной сталью. Для повышения коррозионной стойкости был применен метод ингибиторной обработки. В качестве ингибиторов применялись следующие композиции: октановая кислота, октановая кислота–гексаметилентетрамин, октановая кислота–гидразин-гидрат и октановая кислота–2,4-динитрофенилгидразин. Ингибиторы наносились методами пропитки с последующим нагревом образцов до 120°C. Все исследованные смесевые ингибиторы повысили коррозионную стойкость материала к электрохимической коррозии в нейтральном боратном буферном растворе.

Ключевые слова: оксидно-керамическое покрытие, карбид бора, оксид висмута (III), оксид марганца (IV), антикоррозионные свойства, ингибиторная обработка.

Поступила в редакцию 25.07.24 г.; После доработки 1.08.2024 г.; Принята к публикации 10.08.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-174-184](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-174-184)

Введение

Актуальной областью материаловедения является исследование и разработка материалов с улучшенными триботехническими и защитными свойствами. При эксплуатации изделий большое значение имеет состояние поверхности изделия, что делает значимым разработку различных способов эффективной модификации

поверхности с целью улучшения механических и антикоррозионных свойств. Наибольшее распространение в машиностроении имеют детали и узлы, изготовленные из нелегированных сталей. Для соответствия современному уровню удельных нагрузок и широкому спектру рабочих сред применяют различные методы модификации поверхности, в том числе, такие, как методы термической и термомеханической модификации поверхности и нанесения различных покрытий [1]. Керамические покрытия на поверхности металлов значительно улучшают их физико-механические характеристики – твердость, износостойкость, жаростойкость и понижают коэффициент трения скольжения. Однако наличие таких неметаллических фаз на поверхности может ухудшить антикоррозионные свойства материалов на основе железа [2–5].

При перерывах в работе узлов трения, на их поверхности возможна конденсация влаги из воздуха, вследствие чего создаются условия для протекания электрохимической коррозии. В связи с этим для обеспечения длительной работоспособности изделий необходимо не только улучшение твердости и износостойкости поверхности за счет нанесения покрытий, но и обеспечение защиты поверхности от коррозии. Поэтому актуальным является исследование электрохимической коррозии в сталях с керамическими покрытиями на основе карбида и нитрида бора с добавлением оксидов металлов. Как показано в работах [6–9], добавление оксидов металлов, особенно оксидов висмута и марганца, существенно улучшают триботехнические свойства поверхности, устраняют задиры и резко снижают коэффициент трения скольжения, в том числе при работе без смазки. Однако положительный эффект от улучшения твердости и триботехнических свойств может оказаться недолговечным вследствие резкого ускорения коррозионных процессов в местах контакта стали с оксидной и нитридно-карбидной керамикой. В работах [10, 11] отмечено, что наличие карбидных и оксидных фаз в сталях может заметно изменить электрохимические свойства, в том числе значительно ухудшить коррозионную стойкость материалов.

В наших работах [2, 3, 12] было установлено, что повысить стойкость к электрохимической коррозии таких материалов можно путем применения ингибиторов коррозии.

В данной работе изучены коррозионно-электрохимические свойства образцов с нанесенным оксидно-керамическим покрытием на основе карбида бора, нитрида бора, оксида висмута (III) и оксида марганца (IV) на подложке из стали 10. В качестве модельной коррозионной среды использовали боратный буферный раствор (ББР) при $pH=7,4$ в условиях естественной аэрации. В качестве ингибиторов применялись смесевые композиции октановой кислоты с гексаметилентетрамином (ОК-ГМ), гидразингидратом (ОК-ГГ) и 2,4-динитрофенилгидразином (ОК-ДНФГ).

Ингибиторная способность карбоновых кислот как в индивидуальном виде, так и в виде смеси с органическими соединениями азота, исследована в работах [13–17]. Возможность применения гидразина и его производных в качестве ингибитора коррозии в условиях симуляции морской воды рассмотрена в

работе [18].

Методика эксперимента

Оксидно-керамическое покрытие синтезировали на поверхности образцов стали 10 с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм методом высокоскоростной лазерной обработки смеси мелкодисперсных порошков со следующим составом (мас. %): B_4C – 60; BN – 14; MnO_2 – 13; Bi_2O_3 – 13. Порошковая смесь в виде суспензии наносилась на поверхность стали равномерным слоем с толщиной 50 мкм методом нанесения суспензии. В качестве жидкой дисперсионной среды при изготовлении суспензии использовался 5% раствор канифоли в этаноле.

В экспериментальной установке лазерной обработки использовали короткоимпульсный волоконный иттербиевый лазер (коммерчески доступный короткоимпульсный лазер LDesigner F1 с максимальной мощностью 50 Вт, $\lambda = 1,065$ мкм, $\tau = 40$ нс). Лазерная обработка порошковой смеси на поверхности стали проводилась за один проход в атмосфере аргона высокой чистоты. Энергия импульса была установлена на уровне 1 мДж при частоте 20 кГц, обеспечивая мгновенную мощность 25 кВт. При диаметре фокуса лазерного луча 30 мкм результирующая мгновенная плотность мощности составила $3,5 \cdot 10^{13}$ Вт/м². Лазерная обработка проводилась путем сканирования лазерным лучом по поверхности образца. Образованное оксидно-керамическое покрытие имело толщину 5 мкм. Подробную методику и параметры перемещения лазерного луча и лазерной обработки можно найти в ссылке [9].

Определение структурно-фазового состава проводилось методами рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Рентгеноструктурное исследование проводилось с использованием дифрактометра ДРОН-3 в $Co-K\alpha$ излучении по точкам, в диапазоне брэгговских углов $20-130^\circ$, шаг $0,05^\circ$, время набора импульсов в точке 5 с. Для оптической съемки поверхности образцов использовался комплекс для металлографического анализа Olympus GX53.

Коррозионно-электрохимическое поведение образцов изучали с помощью анодной поляризации в потенциодинамических условиях по методике, изложенной в работе [2, 3]. Нерабочая поверхность образцов изолировалась неэлектропроводным лаковым покрытием. Катодная тренировка образцов проводилась при потенциале -700 мВ в течение 5 минут. Поляризацию образцов проводили при скорости изменения потенциала 1 мВ/с. Использовали потенциостат модели IPC-Pro L и стандартную ячейку ЯСЭ-2 при температуре окружающей среды $(20 \pm 2)^\circ C$. В качестве модельного электролита использовали боратный буферный раствор с $pH = 7,4$ (ББР 7,4). Выбор данного электролита обусловлен тем, что борат-ионы практически индифферентны по отношению к электродным материалам, т.е. не обладают ни свойством перевода их в пассивное состояние, ни свойством активации (нарушения пассивного состояния). Электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный, относительно которого приведены значения электродных потенциалов E мВ поляризуемых образцов. Ток i измерялся в мкА и относился к 1 см^2 поверхности электрода.

Октановая кислота (ОК) наносилась пипеткой Пастера на образцы по всей поверхности. Полученные образцы нагревали в печи до 120°C в течение 20 минут. Излишки жидкости удаляли с образцов с помощью салфетки.

Ингибиторы на основе ОК были приготовлены путем создания бинарных смесей с гексаметилентетрамином (ОК-ГМ), гидразин-гидратом (ОК-ГГ) и 2,4-динитрофенилгидразина (ОК-ДНФГ). Азотсодержащее вещество массой 1 г растворялось в 8 мл ОК при постоянном перемешивании и нагревании на водяной бане. Смесевые ингибиторы наносились пипеткой Пастера на образцы по всей поверхности. Полученные образцы нагревали в печи до 120°C в течение 20 минут. Излишки жидкости удаляли с образцов с помощью салфетки.

Результаты эксперимента и обсуждение

Результаты лазерной обработки

На рисунке 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа. Рентгенограмма показывает наличие следующих фаз: α -Fe, оксид марганца (Mn_3O_4), висмут металлический (Bi). Фазы карбида и нитрида бора при рентгеноструктурном анализе не обнаружены, что связано с образованием аморфной фазы карбида бора с включениями частиц нитрида бора размером 1–10 нм [6]. Контакт трех различных электропроводных компонентов между собой и поверхностью подложки может привести к возникновению локальных гальванических элементов, что может стать причиной повышенной электрохимической коррозии поверхности стали с нанесенным покрытием.

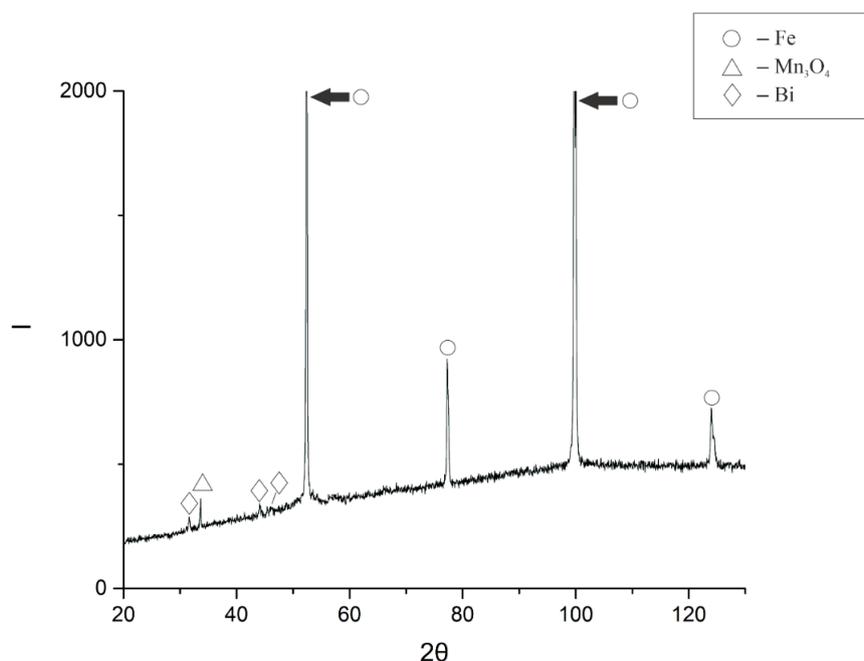


Рисунок 1. Результаты рентгеноструктурного анализа покрытия $B_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$. Условные знаки в верхней части рисунка соответствуют составу фаз на спектре.

Коррозионно-электрохимическое поведение

Известно [10], что оксидные, карбидные, силицидные и боридные включения обладают электрокаталитической активностью и устойчивостью к электрохимической коррозии. Однако контакт таких частиц с металлической фазой, например, с нелегированной сталью, может быть причиной электрохимической коррозии [11].

На рисунке 2 представлены снимки оптического микроскопа поверхности оксидно-керамического композита. Рельеф композита до обработки ингибитором и коррозионных испытаний (рисунок 2а) представляет из себя поверхность серо-серебристого цвета с большим количеством пор с размером около 1 мкм. На рисунке 2 поры видны в виде округлых точек с размером около 1 мкм. После анодной поляризации на поверхности композита необработанного ингибитором (рисунок 2б) образовались питтинги с размером до 30 мкм, а окраска поверхности приобрела более темный оттенок. При обработке композита ингибиторами на основе октановой кислоты, поверхность после анодной поляризации приобретает желто-золотистый цвет. Можно видеть, что на поверхности образцов, обработанных ингибиторами, анодная поляризация образование питтингов не вызывает.

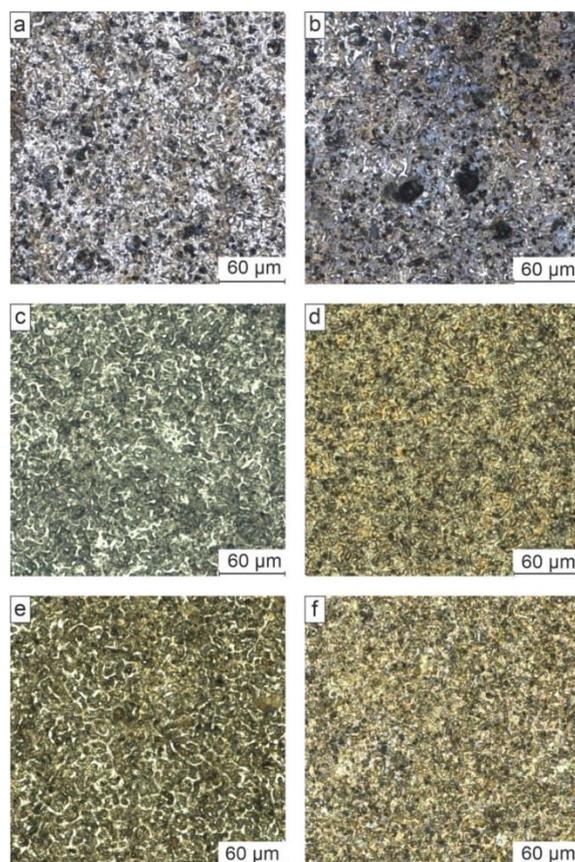


Рисунок 2. Изображения оптического микроскопа (увеличение $\times 500$) поверхности образцов с оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Vi_2O_3-MnO_2$: образцов без обработки ингибитором до анодной поляризации (а) и после (б); образцов после обработки ингибитором ОК-ГГ до анодной поляризации (с) и после (д); образцов после обработки ингибитором ОК-ДНФГ до анодной поляризации (е) и после (ф).

На рисунке 3 представлены анодные потенциодинамические кривые исследуемых образцов из стали 10, стали 10 с нанесением оксидно-керамического покрытия и стали 10 с нанесением оксидно-керамического покрытия после обработки октановой кислотой. Кривая анодной поляризации образца стали 10 имеет типичный вид материала, который легко пассивируется в среде боратно-буферного раствора при $\text{pH}=7,4$. При нанесении оксидно-керамического покрытия значение потенциала перепассивации практически не изменяется (таблица 1), но у образца с покрытием происходит увеличение тока анодного растворения при значении потенциала от +400 до +700 мВ. Предварительная обработка оксидно-керамического покрытия октановой кислотой приводит к снижению анодного тока в области пассивного состояния и к увеличению значения потенциала перепассивации.

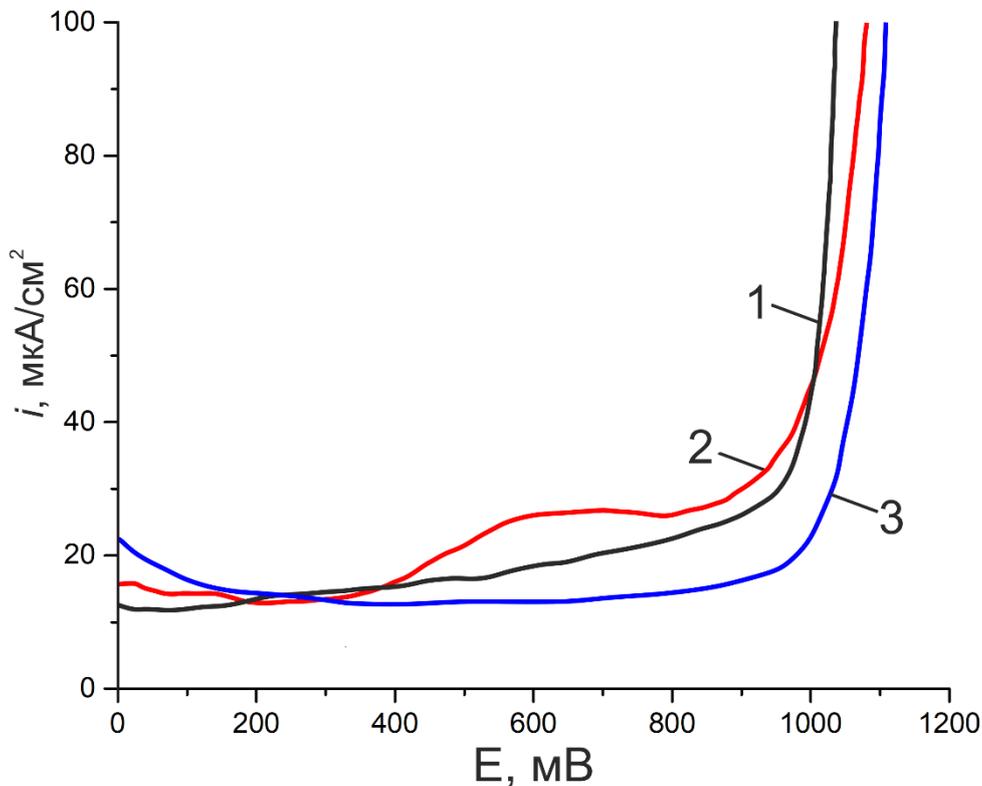


Рисунок 3. Кривые анодной потенциодинамической поляризации: 1 – сталь 10; 2 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $\text{V}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$; 3 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $\text{V}_4\text{C}-\text{BN}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ и ингибитором ОК.

В нашей предыдущей работе было показано, что сочетание октановой кислоты и соединений азота с отрицательной степенью окисления проявляют антикоррозионные свойства при электрохимической коррозии в нейтральных средах [12]. На рисунок 4 представлены анодные кривые, полученные при поляризации образцов с нанесенным покрытием после обработки смесевыми ингибиторами.

Помимо снижения токов анодного растворения, эффективность ингибиторов можно оценить по увеличению потенциала перепассивации. В таблице

представлены значения потенциалов перепассивации, полученные при изучении всех образцов, также анодные токи при потенциале пассивного состояния ($E=+600$ мВ).

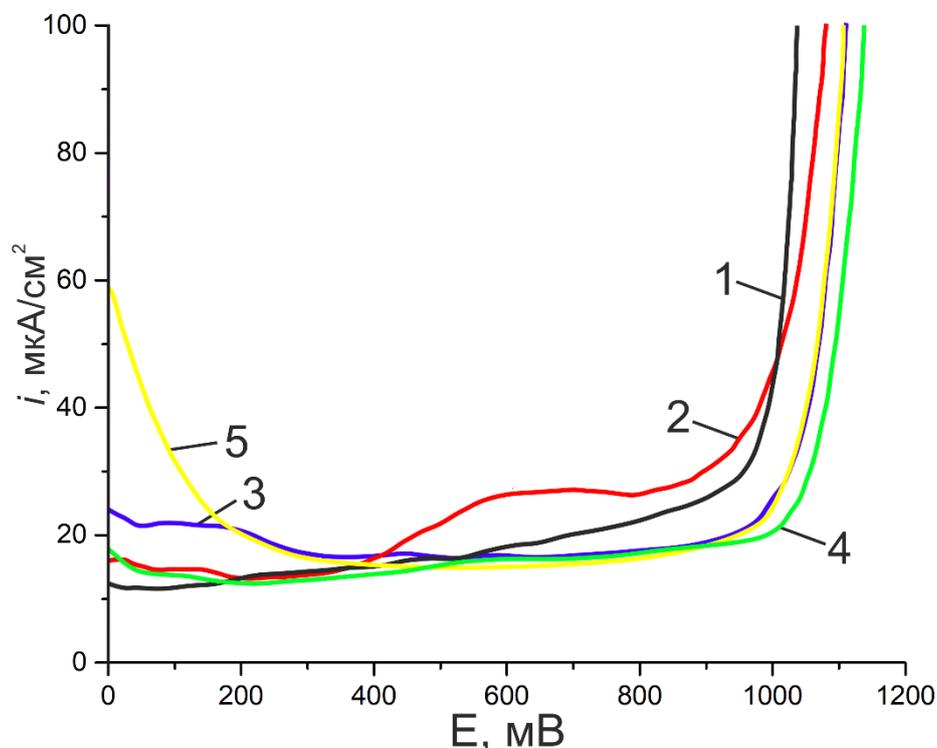


Рисунок 4. Кривые анодной потенциодинамической поляризации: 1 – сталь 10; 2 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ без обработки ингибитором; 3 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ с обработкой ингибитором ОК-ГМ; 4 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ с обработкой ингибитором ОК-ГГ; 5 – сталь 10 с нанесенным оксидно-керамическим покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$ с обработкой ингибитором ОК-ДНФГ.

Таблица 1. Значение тока в области пассивного состояния и потенциала перепассивации образцов с покрытием $V_4C-BN-Bi_2O_3-MnO_2$

Образец	Ток в области пассивного состояния (+600 мВ), мкА	Потенциал перепассивации, мВ
Сталь 10 без покрытия	19	1003
Без обработки ингибитором	26	999
Обработка ОК	15	1053
Обработка ОК-ГМ	15	1051
Обработка ОК-ГГ	16	1083
Обработка ОК-ДНФГ	15	1052

Можно видеть, что все исследованные смесевые ингибиторы улучшают

антикоррозионные свойства исследованных образцов.

Выводы

1. Показана возможность нанесения на поверхность нелегированной стали оксидно-керамических покрытий $V_4C-BN-Vi_2O_3-MnO_2$, которые обладают хорошей адгезией к подложке, высокой твердостью и улучшенными триботехническими свойствами.
2. Исследованы коррозионно-электрохимические свойства образцов с полученными покрытиями в среде нейтрального боратного буферного раствора при $pH=7,4$. Увеличение токов анодного растворения, фиксированное в потенциодинамическом режиме, по сравнению с током анодного растворения образца стали 10, связано с ускорением анодного процесса вследствие растворения материала подложки.
3. Изучено влияние предварительной ингибиторной обработки образцов с покрытием на их коррозионно-электрохимические свойства. Установлено, что предварительная обработка образцов ингибиторами ОК, ОК-ГМ, ОК-ГГ, ОГ-ДНФГ с последующей термообработкой значительно снижает скорость анодного растворения, увеличивают потенциал перепассивации, тем самым повышая их коррозионную стойкость к электрохимической коррозии в данных условиях.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект №19-79-20012).

Литература

1. S.M. Reshetnikov, E.V. Kharanzhevskii and M.D. Krivilev, Corrosion-electrochemical behavior of composite layers produced by laser sintering of nanoscale iron-nickel powders, *Prot Met Phys Chem Surf.*, 2012, **48**, 729–734. doi: [10.1134/S207020511207012X](https://doi.org/10.1134/S207020511207012X)
2. A.V. Efimov, E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, T.A. Pisareva and M.G. Gotsuk, Effect of inhibitors on the electrochemical corrosion of heatresistant ceramic coatings deposited on non-alloy steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, 2, 838–850. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-22)
3. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov, A.V. Efimov, F.Z. Gil'mutdinov and M.D. Krivilev, Application of some inhibitors for improving the corrosion resistance of ceramic coatings deposited on non-alloy steel by short-pulse laser treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, 1, 44–55. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-22)
4. V.A. Katkar et al, Effect of the reinforced boron carbide particulate content of AA6061 alloy on formation of the passive film in seawater, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 9, 2700–2712. doi: [10.1016/j.corosci.2011.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corosci.2011.04.023)
5. D.B Miracle, Metal matrix composites—from science to technological significance, *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**, 15–16, 2526–2540. doi: [10.1016/j.compscitech.2005.05.027](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027)

6. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov et al, Towards eliminating friction and wear in plain bearings operating without lubrication, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 17362. doi: [10.1038/s41598-023-44702-6](https://doi.org/10.1038/s41598-023-44702-6)
7. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Effect of oxygen in surface layers formed during sliding wear of Ni–ZrO₂ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, **434**, 128174. doi: [10.1016/j.surfcoat.2022.128174](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128174)
8. E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva and M.D. Krivilyov, Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials, *Wear*, 2021, **477**, 203835. doi: [10.1016/j.wear.2021.203835](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203835)
9. E.V. Kharanzhevskiy et al, Ultralow friction behaviour of B₄C–BN–MeO composite ceramic coatings deposited on steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, **390**, 125664. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.125664](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125664)
10. Я.М. Колотыркин и В.М. Княжева, Свойства карбидных фаз и коррозионная стойкость нержавеющей сталей в сб. «Итоги науки и техники. Серия Коррозия и защита от коррозии». М.: ВИНТИБ 1974, **3**, 5–83
11. P. Linhardt, Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, *Mater. Corros.*, 2010, **61**, no. 12, 1034–1039. doi: [10.1002/maco.201005769](https://doi.org/10.1002/maco.201005769)
12. E.V. Kharanzhevskiy, S.M. Reshetnikov and A.V. Tyukalov, Effect of inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of B₄C–FeO oxide-ceramic coatings on steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 771–782. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-21](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-21)
13. A.Yu. Luchkin et al, Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 257–265. doi: [10.17675/2305-6894-2021-11-1-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-11-1-14)
14. A.Yu. Luchkin, O.S. Makarova, S.S. Vesely et al, Ethylhexanoic acid as a chamber inhibitor of zinc-plated steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 586–596. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-11](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-11)
15. Патент № 2780332 С1 Российская Федерация, МПК С23F 11/00. Летучий ингибитор коррозии черных металлов: № 2022114639: заявл. 31.05.2022: опубл. 21.09.2022, Н.Н. Андреев, О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов, А.Ю. Лучкин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.
16. A.Yu. Luchkin et al, Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 257–265. doi: [10.17675/2305-6894-2021-11-1-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-11-1-14)
17. I.V. Tsvetkova et al, Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 1, 107–119. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-1-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-6)

18. G.S. Suresh, C.L. Aravinda, M.F. Ahamed, S.M. Mayanna, Hydrazine and substituted hydrazine as corrosion inhibitors for mild steel in simulated seawater, *Indian J. Chem. Technol.*, 1999, **6**, 301–304.

The effect of octane acid-based inhibitors on the corrosion and electrochemical properties of B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ oxide ceramic coatings on non-alloy steel

S.M. Reshetnikov, A.V. Tyukalov* and E.V. Kharanjevsky

Udmurt State University, 426034, Izhevsk, Universitetskaya str., 1

**e-mail: teentyk@mail.ru*

Abstract

The effect of mixed inhibitors based on octanoic acid and nitrogen compounds with a negative degree of oxidation on the corrosion properties of a ceramic oxide coating of the composition B₄C-BN-Bi₂O₃-MnO₂ has been studied. The coating was synthesized by laser sintering of a powder mixture on the surface of low-carbon non-alloy steel. As a result of laser treatment, an oxide-ceramic layer is formed on the metal surface, which has antifriction properties and high hardness. The phase composition and surface relief of the resulting composite are investigated. A decrease in the corrosion resistance of the resulting composite under conditions of electrochemical corrosion in a neutral buffer solution medium compared with untreated steel has been established. To increase the corrosion resistance, an inhibitory treatment method was applied. The following compositions were used as inhibitors: octanoic acid, octanoic acid-hexamethylenetetramine, octanoic acid-hydrazine hydrate and octanoic acid-2,4-dinitrophenylhydrazine. The inhibitors were applied by impregnation methods followed by heating of the samples to 120°C. All the studied compound inhibitors increased the corrosion resistance of the material to electrochemical corrosion in a neutral borate buffer solution.

Keywords: *oxide-ceramic coating, boron carbide, bismuth (III) oxide, manganese (IV) oxide, anticorrosive properties, inhibitory treatment.*