

ПАССИВИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Б. Кабанов и О. Дерягина

Лаборатория коррозии Коллоидно-электрохимического института Академии Наук СССР

Пассивирование давно применяется для защиты железа от коррозии, но играет до сих пор лишь подсобную роль. Так, например, часто применяют пассивирующие пигменты для увеличения защитного действия масляных красок. Также применяется наполнение хроматами для увеличения антикоррозийного действия защитных пленок, например фосфатных на железе. Применяется добавление небольших количеств хроматов к агрессивным растворам для уменьшения их коррозионной активности.

Однако непосредственно сам процесс нанесения пассивирующих пленок в нейтральных или кислых растворах окислителей находит до сих пор весьма органичное применение, главным образом для создания кратковременной защиты от ржавления, например во время сушки железных деталей при технологических операциях.

Использование пассивирования для длительной защиты от коррозии затрудняется двумя причинами. Во-первых, механическая прочность пассивирующих пленок по отношению к истиранию весьма мала. Во-вторых, известные из литературы способы пассивирования не дают достаточно длительной защиты от коррозии, хотя принципиально нет оснований считать, что нельзя получить хорошо защищающую пассивирующую пленку. Дешевизна, простота и быстрота получения пассивирующих пленок заставляет искать путей их улучшения и более широкого применения.

Изыскание способов улучшенного пассивирования может идти двумя путями. Можно комбинировать пассивирование в окислителях с последующей защитой пассивирующего слоя механически прочной пленкой. Вторым путем является нахождение условий, при которых образуется на железе пассивирующий слой, более устойчивый в коррозионном отношении. Оба эти пути используются в настоящей работе.

В литературе почти нет данных о пассивировании железа для практических целей. Имеющиеся в литературе работы являются, главным образом, исследованиями природы пассивирующих пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Теория пассивности

За последние 15 лет было сделано много работ по изучению природы оксидных пленок на железе [1, 2] особенно электронографическим методом [3, 4, 5]. Толщину пленок определяли оптическими методами [6]. Пленки удается изолировать, что облегчает исследование их [7, 8]. Электрохимический метод исследования пленок, давший большие результаты в случае пленки на платине [9], в случае железа получил еще недостаточное развитие [9]. Все эти работы еще не создали полной ясности в вопросе о природе пассивирующих пленок.

Можно считать, что в настоящее время перечисленными исследованиями, а также некоторыми другими, установлено следующее: пассивность обусловлена образованием на поверхности металла пленок или адсорбционных слоев; пассивирующие пленки на железе состоят, в основном, из Fe_2O_3 , весьма устойчивы в изолированном состоянии по отношению к некоторым химическим реагентам, например к разбавленной серной кислоте, но легко разрушаются при катодном восстановлении в кислом или нейтральном растворе. Толщина пассивирующих пленок, повидимому, меньше 0.1 μ , может быть в некоторых случаях имеет порядок 0.01—0.002 μ и меньше. Толщина пленок сильно зависит от способа их получения.

Имеющиеся сведения о механизме образования пленок еще менее полны, чем о природе пленок. Остроумными опытами Вагнера [11] доказано, что при окислении некоторых металлов при высокой температуре через пленку диффундируют ионы металла и электроны.

Мотт [12], с помощью квантовой механики, дает объяснение тому факту, что пленка утолщается по закону параболы лишь до известного предела, а дальше рост пленки резко замедляется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нахождение оптимальных условий пассивирования

Большая часть работ как экспериментальных, так и теоретических, касается оксидных пленок, образующихся при нагревании металла на воздухе. Пассивирующие окисные пленки, особенно полученные из хроматных растворов, изучались сравнительно мало. Ряд работ по пассивированию железа в азотной кислоте и по наблюдающимся при этом периодическим явлениям дал еще недостаточно материала для обобщения. Образующиеся в азотной кислоте пленки на железе, повидимому, весьма тонки — порядка мономолекулярного слоя [13]. Лучше изучены пленки, получаемые из щелочных растворов окислителей (А. Самарцев) [14]. Образуются эти пленки кристаллизацией окислов из растворов, состоят, вероятно, из Fe_3O_4 , толщина их колеблется от 2 до 2000 миллимикрон. Способ получения этих пленок практически не очень удобен. В этом отношении имеет преимущество получение пленок из кислых растворов.

Для получения хорошо защищающих пассивирующих пленок из кислых и нейтральных растворов окислителей следует пытаться получить достаточно толстые и возможно плотные окисные пленки.

Метод исследования. Факторами, влияющими на толщину и плотность образующейся на железе пленки, могут быть: окислительный потенциал, концентрация и температура раствора, продолжительность пассивирования, а также присутствие в растворе ионов, замедляющих пассивирование и изменяющих структуру пленки.

Мы провели систематическое исследование влияния этих факторов на коррозионную стойкость пассивированного железа.

Плотность пленки в смысле способности ее препятствовать протеканию местных электрохимических процессов мы пытались определять измерением потенциала железа во время пассивирования и после перенесения в индифферентный раствор (0.01 н. сернокислый натрий). Однако этот метод не дает ясных результатов. Повидимому, во всех случаях сопротивление пленки недостаточно велико, чтобы пленка создавала заметное препятствие для тех слабых токов, которые требуются для перехода потенциала в течение нескольких секунд от значения, соответствующего окислительному потенциалу пассивирующего раствора, к значению, свойственному активному железному электроду в индифферентном растворе, насыщенном воздухом.

Работа местных элементов обнаруживалась с помощью капельного метода. Для капельной пробы служил специальный реактив № 2 (сернокислая медь 2.5%, хлористый натрий 3.3% и соляная кислота 0.005%). Пожелтение или покраснение капли указывало на наличие неплотности в пленке и на возможность интенсивного протекания анодного процесса или же на малую химическую устойчивость пассивирующей пленки.

Коррозионные испытания мы производили обычными способами — погружением в воду и в 3%-й раствор хлористого натрия. „Испытания в воде“ производились погружением образцов на небольшую глубину в кипяченую артезианскую воду или в близкий по составу раствор, содержащий хлористого натрия 0.04% и сернокислого магния 0.02%. По прошествии определенного промежутка времени образец вынимался из воды, высушивался при 110°, и визуально определялась степень ржавления.

Подготовка образцов. Исследование производилось на образцах различных сортов стали — на мягком листовом железе У-2, на стали У-10 и на двух термически обработанных малолегированных сталях.

При наличии прочной высокотемпературной окалины, перед механической очисткой поверхности образцов, производилось продолжительное (1—1.5 часа) травление в 10%-й соляной кислоте, в присутствии 1—3% присадки (сульфированного клея). После этого образцы зачищались, обезжиривались, декапировались, промывались в 1—3% растворе соды и в воде. Пассивирование начиналось тотчас после окончания промывки.

Пассивирование для временной защиты от коррозии

Пассивирование железа в водных растворах хромовой кислоты для временной защиты применяется у нас на некоторых заводах. Инструкция коррозионной лаборатории ВИАМ предлагает пассивировать железные детали в ванне, содержащей 10% CrO_3 и 1% H_2SO_4 , температура пассивирования 85°. Работники заводов высказывают недовольство качеством защиты, которую дает этот способ. Насколько нам известно, нигде не производилось достаточно систематическое исследование рецептуры и условий хроматного пассивирования. Такое исследование должно иметь целью увеличение защитного действия, а также упрощение рецептуры и нахождение заменителей для хромовой кислоты. Для этого мы произвели исследование различных рецептов хроматных ванн при температуре 15—85° и продолжительности пассивирования от 20 мин. до 10 час.

Опыты производились на образцах мягкого железа. Всего было исследовано 180 различных хроматных ванн и комбинаций условий. Ниже в таблицах приводим небольшую часть полученного нами экспериментального материала.

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации хромовой кислоты и температуры пассивирования

Условия пассивирования			Испытание	
Концентрация CrO_3 (в %)	Температура (°C)	Продолжительность (в мин.)	Капельная проба с реактив. № 2 (сек.)	Погружение в воду на 5 час.
10	15	20	18	Сплошн. ржавление
20	15	20	22	" "
60	15	20	15	Заметное "
10	15	60	29	Заметное ржавление
20	15	60	25	" "
60	15	60	20	Сплошное "
10	50	20	42	Небольшое ржавление
20	50	20	32	Заметное "
60	50	20	64	Небольшое "
10	50	60	29	Небольшое ржавление
60	50	60	75	" "
10	85	20	47	Небольшое ржавление
60	85	20	23	Сплошное "
10	85	60	42	Небольшое ржавление
60	85	60	28	Заметное "

Из табл. 1, так же как из других данных, видно, что результаты коррозионных испытаний не всегда идут параллельно с результатами капельных испытаний. Так, пассивирование в течение 60 мин. в 10%-й хромовой кислоте при 50° дало большую устойчивость против ржавления в воде, а в то же время капельная проба указывала на довольно интенсивную работу местных элементов.

Сравнительно хорошие результаты дало пассивирование в 60%-й хромовой кислоте при 50°. Однако и эти результаты нельзя считать достаточно удовлетворительными.

В общем, изменение концентрации хромовой кислоты, температуры и (в исследованных пределах) продолжительности пассивирования не оказывает

очень большого влияния на коррозионную стойкость пассивированных образцов.

Пассивирование при низкой температуре дает худшие результаты; плохие результаты получаются также в крепком растворе хромовой кислоты при высокой температуре (85°).

ТАБЛИЦА 2

Влияние добавки серной кислоты при пассивировании в 10%-й хромовой кислоте

Условия пассивирования			Испытание	
Концентрация серной кислоты (%)	Температура (°C)	Продолжительность (мин.)	Капельная проба с реактивом № 2 (в сек.)	Погружение в воду на 5 час.
0	50	20	40	Небольшое ржавление
0.01	50	20	55	Заметное "
0.1	50	20	47	Следы "
1.0	50	20	19	Сплошное "
0	50	60	29	Небольшое ржавление
0.01	50	60	69	" "
0.1	50	60	30	Нет "
1.0	50	60	20	Заметное "
0	85	20	74	Небольшое ржавление
1.0 *	85	20	14	" "
0	85	60	42	Небольшое ржавление
1.0 *	85	60	10	" "

Из табл. 2 следует, что добавка серной кислоты к хромовой оказывает в общем отрицательное влияние на коррозионную устойчивость пассивированного мягкого железа. Только при продолжительном действии и небольшой концентрации кислоты (0.1%) заметно некоторое положительное влияние. Серная кислота заметно усиливает работу местных элементов, если судить о ней по капельной пробе.

Добавление к 10%-й хромовой кислоте небольших количеств (0.01—0.1%) хлористого натрия, по данным капельной пробы, не дает значительного эффекта. Ввиду недостаточного количества этих опытов, результаты их нельзя считать окончательными. При большой концентрации соли (1%) очень быстро получается растравливание образцов в пассивирующем растворе.

Аналогичные опыты были поставлены с растворами бихромата калия вместо хромовой кислоты. Малая растворимость двуххромовокислого калия не дает возможности значительно варьировать концентрацию его в ванне.

Результаты, лучшие чем в других опытах этих серий, получены в 9%-м чистом растворе бихромата калия (табл. 3).

Преимуществом этой ванны является также простота состава и возможность изменений условий пассивирования в широких пределах (температура, продолжительность), что облегчает контроль работы ванны. Наконец, бихромат является обычно менее дефицитным, чем хромовая кислота.

Добавление к бихромату калия серной кислоты и хлористого натрия, как и в случае хромовой кислоты, не улучшает пассивирующего действия ванны.

Пассивирование в растворе, содержащем 6% двуххромовокислого калия и 6% хромовокислого калия дает худшие результаты, чем в 9%-м двуххромовокислом калии. Также не дает положительного эффекта добавление в пассиви-

* Ванна по рецепту ВИАМ.

вирующий раствор цинковых солей, пассивирование в растворе CaCrO_4 . Пассивирование в 60%-м CrO_3 с периодическим выниманием образцов из раствора на воздух тоже не улучшает результата, а периодическое перенесение образца в раствор хлористого натрия дает лишь небольшое увеличение сплошности пассивирующего слоя (по капельной пробе).

Рассмотрение результатов наших опытов показало, что для временного пассивирования в заводской практике следует рекомендовать бихроматную ванну,

ТАБЛИЦА 3.
Пассивирование в 90%-м бихромате калия

Условия пассивирования		Испытания	
Температура (в °C)	Продолжительность (в мин.)	Капельная проба № 2 (в сек.)	Погружение в воду на 5 час.
15	20	30	Небольшое ржавление
15	60	60	Следы
60	20	35	Следы
50	60	75	Небольшое ржавление

простую по составу, требующую менее дефицитного материала, чем хромовокислые, и дающую большую коррозионную устойчивость железу, чем, например, ванна рекомендуемая ВИАМ.

Наша оптимальная простая ванна следующая:

Двуххромовокислый калий 90%
Температура 15—20°, продолжительность пассивирования 60 мин.
Или температура 60°, " " 20 "

Однако отличие пассивности, которую дает эта ванна, от пассивности, даваемой другими известными ваннами, не так велико, чтобы можно было рекомендовать эту рецептуру для более или менее длительной защиты от коррозии. Поэтому работа была продолжена в сторону некоторого усложнения самого процесса пассивирования.

Устойчивое двойное пассивирование железа

Дальнейшим этапом нашей работы явилось нахождение способа более устойчивого и глубокого пассивирования железа и стали. Мы предположили, что пассивирование можно усилить ведением обработки в двух растворах последовательно: в первом растворе, содержащем активатор, требовалось получить более толстый, хотя и не очень плотный слой окиси, который во втором растворе должен был быть уплотнен и пропитан пассиватором; прочная адсорбция пассиватора на пористом слое окиси должна была усилить коррозионную устойчивость стали.

Наши опыты показали, что обработка даже в одном растворе, в котором к пассиватору добавлен активатор (разбавленная азотная кислота*) ведет к значительно более глубокой пассивности. Добавление азотнокислого калия к хромовой кислоте (табл. 4) резко увеличивает коррозионную стойкость железа в воде, но не изменяет заметно работу местных элементов в слегка подкисленном концентрированном растворе электролитов (капельная проба). Увеличение концентрации азотной кислоты в пассивирующем растворе до 15% (при 20°), а также увеличение температуры раствора до 30° (при 100%-й азотной кислоте) приводит к растравливанию пассивируемого образца.

* Азотная кислота действует как пассиватор лишь при концентрации выше 50%.

При условиях, близких к этим (например 5%-й азотной кислоты 30°), иногда растравливается лишь часть образца, иногда совсем не происходит растравливания. В этих случаях устойчивость пленки по капельной пробе особенно велика. Таким образом, наиболее устойчивая пленка на железе

ТАБЛИЦА 4

Влияние добавления азотной кислоты и азотнокислого калия на пассивирование в 20% хромовой кислоте

Условия пассивирования			Испытания		
Добавка	Концентрация добавки (в %)	Температура (в °C)	Продолжительность (мин.)	Капельная проба № 2 (сек.)	Погружение в воду
—	0	15	20	22	Сплошное ржавление за 6 час.
KNO ₃	5	20	10	24	Заметное ржавление за 24 часа
HNO ₃	10	20	1	8	Небольшое ржавление за 6 час.
"	10	20	3	24	Следы ржавления за 6 час.
"	10	20	4	68	" " "

получается при условиях, близких к условиям, приводящим к растравливанию, т. е. при значительном действии активатора. Отсюда следует, что условия пассивирования для различных сортов сталей должны изменяться в соответствии со способностью сталей к травлению.

При пропитке такого пассивирующего слоя во втором растворе в 9%-м растворе двуххромовокислого калия, защитное действие слоя возрастает весьма сильно (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Влияние второго пассивирования

1-я ванна	Условия пассивирования		2-я ванна	Условия испытания		Испытания	
	Температура (°C)	Продолжительность (в мин.)		Температура (°C)	Продолжительность (в мин.)	Капельная проба (в сек.)	В воде 24 часа
CrO ₃ 20%, KNO ₃ 5%	20	10	K ₂ Cr ₂ O ₇ 9%	—	—	25	Заметное ржавление
"	20	10		60	20	280	Следы ржавления или нет ржавления

На конечный результат заметное влияние оказывает продолжительность обработки в первой ванне. Так, при вышеприведенной рецептуре обработки в первой ванне в течение 10 мин. дает несколько лучшие результаты, чем

в течение 3 или 15 мин. Некоторое улучшение дает увеличение продолжительности обработки во второй ванне (например 60 мин. вместо 20).

В первой ванне хромовая и азотная кислоты могут быть заменены соответствующими солями. Однако, в таком случае необходимо подкислять раствор серной кислотой (табл. 6).

ТАБЛИЦА

Влияние подкисления первой ванны, состоящей из $K_2Cr_2O_7$ 9%, KNO_3 2%, при 20° (вторая ванна стандартная)

Условия пассивирования		Испытания	
Концентрация серной кислоты (в %)	Продолжительность (в мин.)	Капельная проба № 2 (в сек.)	Погружение в воду на 24 часа
—	10	50	Заметное ржавление
1	10	150	Небольшое ржавление
2	10	100	Нет ржавления

То же имеет место при иной продолжительности обработки в первой ванне, а также при другом составе первой ванны: двуххромовокислый натрий 20, азотнокислый калий 2—5%.

При практической работе первой ванны возможно накопление в ней соли железа. В концентрации до 0.1% соль железа не вызывает существенного ухудшения качества пассивирования (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Влияние примеси соли железа к первой ванне, содержащей CrO_3 20%, KNO_3 5% (вторая ванна стандартная)

Условия пассивирования			Испытания	
Концентрация сернокислого железа (в %)	Температура (в °C)	Продолжительность (в мин.)	Капельная проба № 2 (в сек.)	Погружение в воду на 24 часа
0	20	10	150	Следы ржавления
0.01	20	10	130	Наибольшее ржавление То же
0.1	20	10	120	
1	20	10	40	

Нами были произведены многочисленные опыты, в которых мы вариировали состав обеих ванн, температуру и продолжительность пассивирования. В табл. 8 приведены рецепты и условия, дающие наиболее устойчивую защитную пленку на железе. Разнообразие предлагаемой рецептуры дает возможность на практике заменять одни материалы другими в случае их дефицитности.

В соответствии с идеей, лежащей в основе метода двойного пассивирования, условия и рецептура первой ванны должны варьировать в зависимости от сорта пассивируемой стали. Для чистого железа и кислотостойких сталей следует применять более кислые растворы и более жесткие условия — более высокую температуру и более продолжительное воздействие, чем для углеродистого железа, для которого требуется большая концентрация пассива-

тора. Так, например, для стали У-10 хорошие результаты получаются при следующих составах первого раствора (при температуре пассивирования 20° и продолжительности 10 мин. (табл. 9).

После обработки образцов стали У-10 в ванне состава „В“, но с 3% серной кислоты или с 2% KNO_3 , вместо 5%, а также при 10% KNO_3 и 5% серной кислоты, на образцах наблюдалось образование желтого ржавого налета, что указывает на начинающееся растравление металла. Малолегированная сталь № 1, напротив, дала хорошие результаты при пассивировании в растворе: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20%, KNO_3 2%, H_2SO_4 3%.

ТАБЛИЦА 8

Наилучшие рецепты и условия двойного пассивирования железа

Растворы для пассивирования		Результаты испытаний	
1-я ванна	2-я ванна	Реактив № 2 (в сек.)	Погружение в воду на 24 часа
CrO_3 20%, KNO_3 5%, 20°, 5—10 мин.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 9%, 60°, 20 мин.	200—300	Следы ржавления
CrO_3 20%, HNO_3 10%, 20°, 3 мин.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 9%, 60°, 20 мин.	300	Следы ржавления
CrO_3 20%, HNO_3 10%, 20°, 3 мин.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 9%, 80°, 5 мин.	300	Нет ржавления
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 9%, KNO_3 2%, H_2SO_4 2%, 20°, 10 м.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 9%, 60°, 20 мин.	100	Нет ржавления
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20%, KNO_3 5%, H_2SO_4 3%, 20°, 10 мин.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 9%, 60°, 20 мин.	250	Следы ржавления

ТАБЛИЦА 9

Пассивирование стали У-10 (вторая ванна стандартная)

Ванна	Раствор для пассивирования	Результаты испытания		
	1-я ванна	Капельная проба	В 3% NaCl	В воде 24 часа
А	CrO_3 20%, KNO_3 5%	125 сек.	Нет ржавления	Нет ржавления
В	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20%, KNO_3 5%, H_2SO_4 1%	150 с	Следы ржавления	Следы ржавления

Пассивирование с защитой слоя лаковой пленкой

Механическая прочность пассивирующих пленок, как известно, весьма мала, поэтому пассивирование окислителями, как способ антикоррозионной защиты, следует предпочтительно применять на поверхностях, не подвергающихся механическим воздействиям, например, на внутренней поверхности трубоков, на внутренних деталях механизмов и т. д.

Для защиты деталей, подвергающихся значительным механическим воздействиям, мы применили комбинированный способ, заключающийся в покрытии тонким слоем олифового лака после пассивирования. Такая защитная пленка имеет повышенную прочность, на ней не остается следов после

операции обжима и тому подобных видов обработки. Комбинированный способ защиты, заключающийся в пассивировании и лакировании медненного железа будет описан в отдельной статье. Ниже описывается закрепление пассивирующего слоя лакированием после простого и двойного пассивирования.

Пассивирование производилось так, как описано выше. Лакирование производилось погружением на 1—3 мин. в раствор, состоящий из 1 части льняной олифы, 5 частей чистого бензина и 10 частей скипидара. Олифа

ТАБЛИЦА 10

Защита пассивированием с последующим лакированием

Способ защиты	Испытание погружением в кипяченую воду		
	8 час.	48 час.	120 час.
Двойное пассивирование. Первая ванна CrO_3 , 20%, KNO_3 , 5%, 20°, 10 мин. и лакирование (ДПЛ)	Нет ржавления	Следы ржавления (около отверстий)	Небольшое ржавление (около отверстий)
Пассивирование в 9% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 60°, 20 мин. и лакирование	Нет ржавления	Небольшое ржавление	Небольшое ржавление
Химическое меднение, пассивирование в бихромате, лакирование (МПЛ)	Нет ржавления	Следы ржавления	Небольшое ржавление
Лакирование (контрольное)	Небольшое ржавление	Сплошное ржавление	Глубокое, сплошное ржавление

должна быть высокого качества, быстро сохнущая, светлая, полимеризованная при не слишком высоких температурах (ниже 300°). Сушка после лакирования производилась при 140—150° с продуванием воздуха. Описание условий испытаний см. выше.

В виду повышенной антикоррозионной стойкости защищенных деталей, испытания в воде производились в течение нескольких суток. Контрольные образцы подвергались тем же подготовительным операциям (обезжириванию, декапированию), как и защищаемые. Данные опытов представлены в табл. 10, 11 и 12.

ТАБЛИЦА 11

Защита пассивированием с последующим лакированием

Условия пассивирования	Результаты испытания		
	Реактив № 2	Погружение в 3% NaCl , 6 час.	Погружение в кипяченую воду на 24 часа
ДПЛ	20 мин.	Ржавления нет	Ржавления нет
Пассивирование в 9% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 60°, 20 мин. и лакирование	6 мин.	Следы ржавления	Следы ржавления
Лакирование без пассивирования	4 мин.	Заметное ржавление	Заметное ржавление

Таким образом наши опыты показали, что пассивирование стали перед нанесением тонкого слоя лака значительно увеличивает противокоррозионное защитное действие лакового слоя (толщина лакового покрытия составляла 2—5 μ).

ТАБЛИЦА 12

Защита стали У-2 и У-10 двойным пассивированием с последующим лакированием (ДПЛ)

Способ защиты	Сталь	Испытание погружением в кипяченую воду		
		24 часа	96 часов	144 часа
ДПЛ	У-2	Следы ржавления	Заметное ржавление	Заметное ржавление
Лакирование (контрольный)	У-2	Небольшое ржавление	Значительное ржавление	Очень сильное неравномерное ржавление
ДПЛ	У-10	Нет ржавления	Не ольшое ржавление	Заметное ржавление
Лакирование (контрольный)	У-10	Небольшое ржавление	Сплошное ржавление	Сплошное ржавление

Расход реактивов при пассивировании определяется выносом растворов с вынимаемыми из ванн изделиями (10—20 г соли на м^2 покрываемой поверхности). Следует собирать первые промывные воды. Расход лака составляет около 5—8 г на кв. метр покрываемой поверхности. Обязательный расход растворителя 60—80 г/ м^2 , не считая испарения из ванны.

Применение пассивирования перед намасливанием

Для временной защиты от коррозии на практике часто применяют намасливание деталей и изделий.

Наши опыты показали, что предварительное химическое пассивирование значительно увеличивает коррозионную стойкость изделий, покрытых тонким

ТАБЛИЦА 13

Обработка образца	Испытание на ржавление				
	Через 2 суток	Через 4 суток	Через 8 суток	Через 14 суток	Через 1.5 месяца
ДПЛ и масло	Нет	Нет	Нет	Нет	Одна маленькая ржавая точка
Контрольный (не пассивир.) и масло	Нет	Точечная коррозия	Слабая точечная коррозия	Небольшое точечное ржавление	Заметное точечное ржавление
ДПЛ без масла	Нет	Нет	Около отверстия на образце следы ржавления	Следы ржавления	Небольшое ржавление
Контрольный без масла	Слабая точечная коррозия	Слабая точечная коррозия	Небольшая точечная коррозия	Сильная точечная коррозия	Заметное ржавление

слоем минерального масла (например ружейного масла). Испытания во влажной камере с колеблющейся температурой дали результаты, представленные в табл. 13.

Для сравнения приводим результаты коррозионных испытаний в тех же условиях образцов, защищенных двойным пассивированием с лакированием и вовсе не защищенных.

Выводы

1. Разработаны улучшенные рецепты для простого пассивирования железа и стали в водных растворах окислителей с целью временной защиты деталей от коррозии во время внутризаводского хранения, сушки и т. п. (например 9% $K_2Cr_2O_7$, 20°, 60 м.).

2. Разработан новый метод двойного пассивирования, состоящей из обработки стали смесью растворов пассиватора и активатора (например хромата, нитрата и серной кислоты) и из последующей пропитки образующегося окисного слоя раствором слабоякислого пассиватора (бихромата).

Двойное пассивирование может быть применено взамен других способов защиты от коррозии в тех случаях, когда от защитного слоя не требуется механической прочности (полость трубок, внутренние части механизмов).

3. Разработан новый комплексный способ защиты стали, дающий весьма большую стойкость против коррозии, наряду с высокой механической прочностью. Способ заключается в двойном пассивировании с последующим покрытием тонкой лаковой пленкой (2—5 микрон), получаемой погружением в разбавленный раствор олифы (способ ДПЛ). Комплексный защитный слой выдерживает погружение образцов в воду на срок более суток без появления следов ржавчины после высушивания образцов. С другой стороны, слой позволяет производить механическую обработку (обжим) без разрушения слоя.

Выражаем благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г. В. Акимову, который предложил тему этой работы, а также проявлял неизменный интерес к работе при ее выполнении.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Freundlich, Patscheke u. Zocher. Zeit. phys. Chem., 128, 321, 130, 289 (1927). — [2] Krieger u. Nahrung. Ann. Phys. (4), 84, 939 (1927); Rother. Zeit. phys. Chem., 86, 567 (1914). — [3] Finch. Bull. Soc. Chim. Belgique, 47, 831 (1938); Iitaka, Mayaka a. Imori. Nature, 139, 156 (1937). — [4] Preston a. Bircumshaw. Phil. Mag., 20, 706 (1935); Smith. J. Amer. Chem. Soc., 58, 173 (1936) — [5] Nelson. J. Chem. Phys., 5, 252 (1937); Imori. Nature, 140, 278 (1937); П. Д. Данков и Н. А. Шишаков. Изв. АН СССР, сер. хим., 1225 (1938). — [6] Tronstad. Tr. Far. Soc., 37, 1151 (1935); Winterbottom. Nature, 140, 364 (1937). — [7] Evans. J. Chem. Soc. (L) 1927, 1020; 1929, 2651. 1932, 2476; Koll. Zeit., 69, 129 (1934); Iron and Steel Inst. Corr. Com., 5, Rep. № 21, 1938, 225; Korr. a. Met., 55, 143 (1939). — [8] П. Д. Данков и Н. А. Шишаков. ДАН, 24, 554 (1939). — [9] Miley a. Evans. J. Chem. Soc. (Z) 1295 (1937); Cornegie School Men., 25, 197 (1936). — [10] Эршлер. ДАН, 37, 258, 262 (1942). — [11] Wagner. Z. phys. Chem., 21, 25, 22, 192, 212 (1933); 24, 59; 25, 71 (1934); 32, 447, 1936; Крылова, Изв. АН. Отд. техн. наук, 89, (1938); Price, Chem. a. Ind., 56, 769 (1937); Ноар а. Price. Tr. Far. Soc., 34, 867 (1938). — [12] Mott. Tr. Far. Soc., 35, 1175 (1939); 36, 412 (1940). — [13] Bonhöfer. Zeit. Elektrochemie, 47, 147 (1941). — [14] А. Самарцев. ДАН, 35, 234 (1942).

Поступило в Редакцию
17 ноября 1943 г.

PASSIVATION OF IRON IN THE SOLUTIONS OF OXIDIZERS

B. Kabanov and O. Deriagina

Improved prescriptions have been worked out for a simple passivation of iron and steel in the water solutions of oxidizers; new method of a double passivation of steel has been elaborated and a new complex method of steel protection proposed, securing great corrosion resistance together with high mechanical strength.