

Запропонований спосіб підвищення міцнісних характеристик ґрунтів зсувонебезпечної товщі схилу забезпечує можливість науковцям і проектувальникам шукати безпечні варіанти підвищення стійкості схилів за допомогою ґрунтоцементних елементів, а також визначити їх взаємне розташування та їх висоту, яка залежить від відстані між елементами, що впливає на загальну стабілізацію всього зсувонебезпечного схилу.

Список літератури.

1. Оползни. Исследование и укрепление. / ред. Р. Шустера и Р. Кризека. - Пер. с англ. М., 1981. – 368 с.
2. А.Г. Малинин / Применение ґрунтоцементных свай в городском строительстве // Пермские Строительные Ведомости. 2001. № 4.
3. К.В. Леханова, А.Л. Новодзинский / Сравнение численных и аналитических методов расчета устойчивости ґрунтовых откосов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2011. 45-50 с.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Дриженко А.Ю.
Надійшла до редакції 16.01.15*

УДК 620.197.3:621.771:661.63

© Е.В. Власова, В.Л. Коваленко, В.А. Коток

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ТРИПОЛИФОСФАТА ЖЕЛЕЗА И СОСТАВА ТРИПОЛИФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРОМЫВКОЙ

На основании ранее проведенных исследований была предложена гипотеза матричного строения триполифосфатных покрытий на стали, при этом матрицеобразователем является феррум(III) типополифосфат, а наполнителем – водорастворимый триполифосфат натрия, как ингибитор коррозии. Высказано предположение, что такая структура может быть обусловлена природой феррум типополифосфата. Проведённые исследования состава феррум(III) триполифосфата и триполифосфатного покрытия на стали гравиметрическим методом с промывкой доказали гипотезу о матричной структуре покрытия.

Базуючись на попередніх дослідженнях була висунута гіпотеза щодо матричної будови триполіфосфатного покриття на сталі, при цьому матрицеутворювачем є феррум(III) триполіфосфат, а наповнювачем – водорозчинний натрій триполіфосфат, як інгібітор корозії. Висловлено припущення, що подібна будова може бути обумовлена природою феррум(III) триполіфосфату. В результаті проведених досліджень складу феррум(III) триполіфосфату та триполіфосфатного покриття на сталі методом гравиметрії із промивання висунута гіпотеза щодо будови покриття була доведена.

Based on previous investigation hypothesis of the matrix structure of tripolyphosphate coating on the steel has been proposed. According to this theory coating consist of Fe(III) tripolyphosphate as a matrix former and Na tripolyphosphate as a filler and corrosion inhibitor. As a result of carrying

out research by gravimetric method with rinsing, hypothesis about matrix structure tripolyphosphate of tripolyphosphate coating has been proved.

Исследования посвящены разработке новых эффективных составов водных растворов на основе триполифосфата натрия (ТПФ Na) для получения нетоксичных межоперационных покрытий для защиты стального проката от атмосферной коррозии.

В ходе электрохимических исследований механизма формирования покрытия на стальной основе в водном растворе триполифосфата натрия было установлено, что свежеполученная потенциодинамическим методом пленка этого покрытия является толстой, гелеобразной, и может быть относительно легко удалена с поверхности металла. Однако, после высыхания толщина пленки резко уменьшалась и повышалась ее адгезия к стальной основе. Эти факты указывают на гидрофильную природу триполифосфатного покрытия, что позволяет рассматривать процесс его формирования аналогично процессам формирования осадков гидроксидов поливалентных металлов, например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При осаждении гидроксида никеля скорость образования его зародышей значительно превышает скорость роста кристаллов. В результате этого образуются первичные аморфные частицы, которые агрегированы между собой. Формирующийся осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ является гидрофильным, так как содержит большое количество маточного раствора [1]. При высушивании отфильтрованного на вакуум-фильтре осадка гидроксида никеля толщина слоя уменьшается в 6-8 раз, а сам слой растрескивается. Кроме того, известно, что полностью отмыть влажный отфильтрованный $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от солей маточного раствора практически невозможно. Для полного удаления солей (побочных продуктов синтеза) используется схема сушки в две стадии:

первая сушка → измельчение → отмывка от солей → вторая сушка.

Использование подобной схемы связано с тем, что гидроксид никеля в действительности представляет собой матричную структуру, которая в свежесаженном состоянии состоит из матрицеобразователя (собственно гидроксида никеля) и наполнителя - большого количества микрообъемов маточного раствора [1].

Сопоставление вышесказанного и полученных экспериментальных данных, подтверждающих факт гидрофильной природы триполифосфатного покрытия, позволяет считать, что макроструктуры триполифосфатного покрытия и осадка гидроксида никеля подобны. Это дает возможность нам высказать гипотезу об особой, матричной структуре покрытий, сформированных из раствора триполифосфата натрия на поверхности стали. При этом следует отметить, что структура и свойства покрытия определяется структурой и свойствами собственно триполифосфата железа.

Если высказанная гипотеза верна, тогда скорость образования зародышей триполифосфата железа (ТПФ Fe) существенно превышает скорость роста его кристаллов, поэтому свежеполученный осадок триполифосфата железа или само триполифосфатное покрытие на стали будут включать в себя микрообъемы маточного раствора. При высыхании маточного раствора, после испарения воды

в осадке или в покрытии останутся частицы триполифосфата натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). При этом объем осадка или толщина покрытия должны существенно уменьшиться. Кроме того, высказано предположение, что триполифосфат натрия может находиться в матричной структуре не только в виде наполнителя, но и формировать на поверхности осадка или покрытия дополнительный слой.

Таким образом, согласно нашей гипотезе, триполифосфатное покрытие представляет собой композит. Матрицеобразователем в покрытии является триполифосфат железа, а наполнителем – триполифосфат натрия – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, который в свою очередь является ингибитором коррозии нейтральных сред [2]. Поэтому, если наша гипотеза верна, то триполифосфатное покрытие должно обладать активным (химическим) характером защиты металла основы от атмосферной коррозии. Высказанная гипотеза объясняет более высокие защитные свойства в условиях атмосферной коррозии у покрытий, сформированных из раствора триполифосфата натрия, по отношению к покрытиям, сформированным из растворов тринатрийфосфата, моно-и двухзамещённого ортофосфатов натрия [3].

По нашему мнению, для доказательства выдвинутой нами гипотезы необходимо сравнить и проанализировать данные, характеризующие состав и структуру промытых и не промытых покрытий (осадков) триполифосфата железа. Промывка позволит удалить водорастворимый наполнитель. Следует отметить отсутствие в литературе данных, характеризующих свойства, состав, структуру осадков или покрытий, полученных из водных растворов триполифосфата натрия.

Цель исследований. Исследовать структуру и состав промытых и не промытых покрытий на стальной подложке, полученных из водных растворов триполифосфата натрия, и осадков триполифосфата железа,

Методика исследований. Покрытия на поверхности прямоугольных образцов из стали ст05кп формировали химическим методом путём погружения в 12% водный раствор триполифосфата натрия при температуре 80°C в течение 5 минут и сушки на воздухе в течение суток. Затем образцы покрытий подвергали промывке. Для этого образцы с покрытием после сушки помещали на 1, 3, 10 минут и 24 часа в стаканы с дистиллированной водой. После промывки образцы высушивали на воздухе. По ходу эксперимента измеряли следующие показатели:

m_0 – масса образца до нанесения покрытия;

m_1 – масса образца со свеженанесённым покрытием;

m_2 – масса образца с покрытием после высушивания;

m_3 – масса образца с покрытием после промывки водой при разной продолжительности промывания.

Значения этих показателей использовали для расчета следующих параметров:

Δm_1 – разность масс до и после нанесения покрытия, что соответствует массе свеженанесённого покрытия;

Δm_2 – разность масс до и после высушивания покрытия, что соответствует массе воды в покрытии;

Δm_3 – разность масс до и после промывки, что соответствует массе ТПФ
Na

$$\Delta m_1 = m_0 - m_1 \quad (1)$$

$$\Delta m_2 = m_1 - m_2 \quad (2)$$

$$\Delta m_3 = m_2 - m_3 \quad (3)$$

$$\Delta m_{\text{уд}} = \Delta m_i / S \quad (4)$$

По значениям параметров, полученным в соответствии с предложенной методикой, рассчитали процентное содержание воды, триполифосфата железа и триполифосфата натрия в составе покрытия (осадка).

При синтезе осадка, учитывая поливалентность железа, мы предполагали возможность его получения в виде соединений: феррум (II) триполифосфат и феррум (III) триполифосфат. Для этого смешивали эквивалентные количества растворов триполифосфата натрия с феррум (2+) хлорида и феррум (3+) хлорида при температурах 20 °С и 80 °С. Было установлено, что при обеих температурах синтеза осадок феррум (II) триполифосфата не образовывался. Это указывает на растворимость в воде феррум (II) триполифосфата. При сливании растворов $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и FeCl_3 образовывался осадок феррум (III) триполифосфата, при температуре синтеза 20°С - белого цвета, при температуре синтеза 80°С – светло-жёлтого. Осадки после получения и отстаивания в течении 1,5 часов фильтровали на вакуум-фильтре, 5-6 раз промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре на протяжении суток.

Для определения состава измеряли массу осадка до и после промывки дистиллированной водой. Расчёты проводили по следующим формулам:

$$m_{2\text{ос}} = m_{0\text{ос}} - m_{1\text{ос}} \quad (5)$$

$$m_{3\text{ос}} = m_{2\text{ос}} / 0,12 \quad (6)$$

$$\omega\%_{\text{ТПФ Fe}}^{\text{сух}} = \frac{m_1^{\text{ос}}}{m_0^{\text{ос}}} \quad (7)$$

$$\omega\%_{\text{ТПФ Fe}}^{\text{с раствором}} = \frac{m_1^{\text{ос}}}{m_2^{\text{ос}}} \quad (8)$$

где $m_{0\text{ос}}$ – масса полученного осадка;

$m_{1\text{ос}}$ – масса осадка после промывки;

$m_{2\text{ос}}$ – разность масс до и после промывки, соответствующая массе ТПФ

Na;

$m_{3\text{ос}}$ – масса раствора, 0,12 – массовая доля триполифосфата натрия

Опыты по получению осадков и нанесению покрытий дублировали до 3-х раз.

Результаты исследований

Анализ результатов провели с учетом того, что в ходе эксперимента был получен осадок феррум (III) триполифосфата, поэтому покрытие, сформированное на поверхности стали в растворе триполифосфата натрия, так же состоит из феррум (III) триполифосфата.

Результаты исследования с использованием промывки осадка феррум (3+) триполифосфата гравиметрическим методом представлены на рис. 1.

Показано, что в сухом осадке триполифосфата железа (3+), осажденного при 80 °С, содержание матрицеобразователя (ТПФ Fe^{3+}) составляет 85-89%.

Следовательно, сухой осадок Fe(3+) триполифосфата на самом деле имеет композиционную структуру и содержит приблизительно 10% наполнителя в виде водорастворимого Na₅P₃O₁₀. При этом следует особо отметить, что отфильтрованный осадок многократно промывался на фильтре дистиллированной водой. Следовательно, триполифосфат натрия, имеющийся в высушенном осадке, действительно является наполнителем композитной структуры. При снижении температуры получения до 20 °С количество Na₅P₃O₁₀ увеличивается до 29,52%. Возможно это объясняется снижением скорости кристаллизации матрицеобразователя (ТПФ Fe³⁺), в результате чего содержание маточного раствора в свежеполученном осадке увеличивается.

Результаты исследований с использованием промывки состава триполифосфатных покрытий гравиметрическим методом подтвердили факт вымывания триполифосфата натрия из состава покрытия.

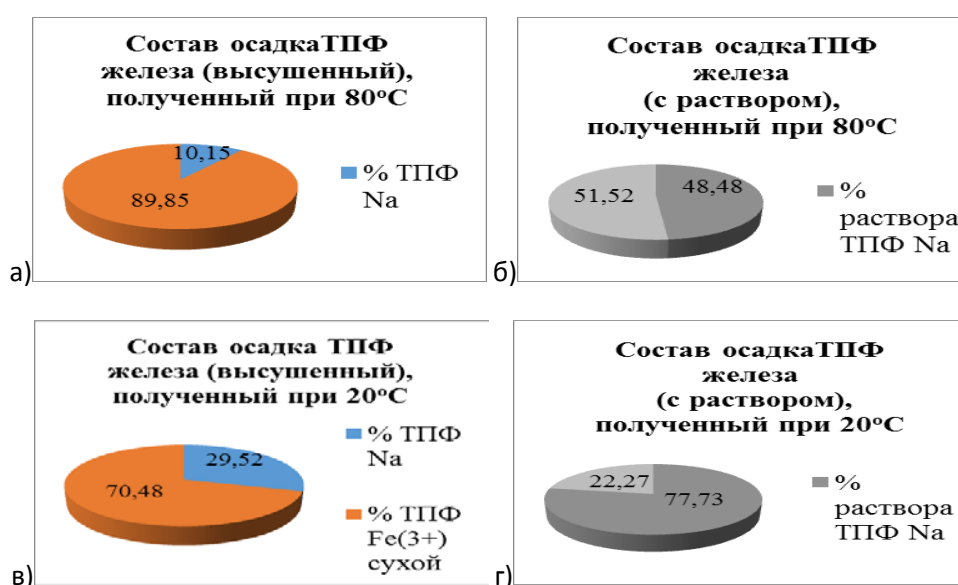


Рис. 1. Состав свежеполученного – (б, г) и высушенного (а, в) осадка феррум (III) триполифосфата, осажденного при температурах 80°C – а, б и 20°C – в, г

Анализ гистограмм состава триполифосфатного покрытия (рис. 2 – 5) показал, что в высушенном покрытии содержится 16-25% триполифосфата железа (+3). Изначально предполагалось, что более длительная промывка приведёт к более точному определению содержания ТПФ Fe(3+) за счёт более полного удаления водорастворимого ТПФ Na. При этом содержание ТПФ Fe(3+) должно было расти при увеличении времени промывки. Однако содержание триполифосфата железа(3+) при увеличении времени промывки практически не изменилось, т.к. потеря массы за счёт отмытого ТПФ Na компенсировалась увеличением массы образца за счёт продуктов коррозии железа, которая резко ускорилась в момент сушки после удаления ингибитора - ТПФ Na. Наличие продуктов коррозии контролировали визуально по наличию пятен ржавчины, а

ускорение коррозии при увеличении времени промывки - по увеличению площади коррозионного поражения и количества продуктов коррозии.

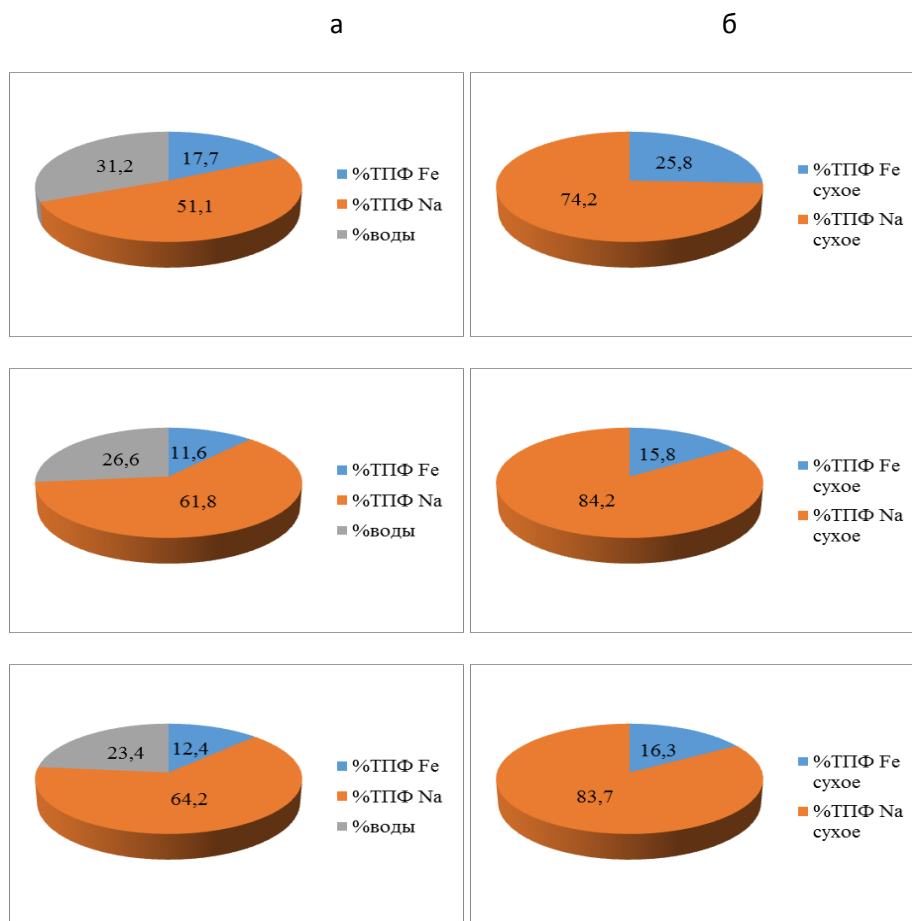


Рис. 2 Состав триполифосфатного покрытия, промытого в течении 1 минуты:
а – покрытие после получения; б – высушенное покрытие

Анализ внешнего вида образцов с триполифосфатным покрытием при разной продолжительности времени промывки показал, что с увеличением времени промывки на образцах увеличивается степень коррозионного поражения. Снижение защитных свойств покрытия косвенно указывает на вымывание водорастворимого натрия триполифосфата. Удаление при промывке из покрытия ТПФ натрия, который является ингибитором коррозии, снижает способность покрытия к активной химической защите основы, что приводит её к быстрой коррозии.

Сравнительный анализ гистограмм состава триполифосфатного покрытия (рис. 2 – 5) и гистограмм состава осадка триполифосфата железа (рис. 1) позволяет сделать некоторые выводы.

Во-первых, можно утверждать, что покрытие, сформированное из раствора триполифосфата натрия, является композиционным с матричной структурой. При этом матрицеобразователем является ТПФ Fe(3+), а наполнителем ТПФ Na. Во-вторых, основным фактором, обуславливающим образование такой структуры, является природа самого триполифосфата железа, который также обладает матричной структурой.

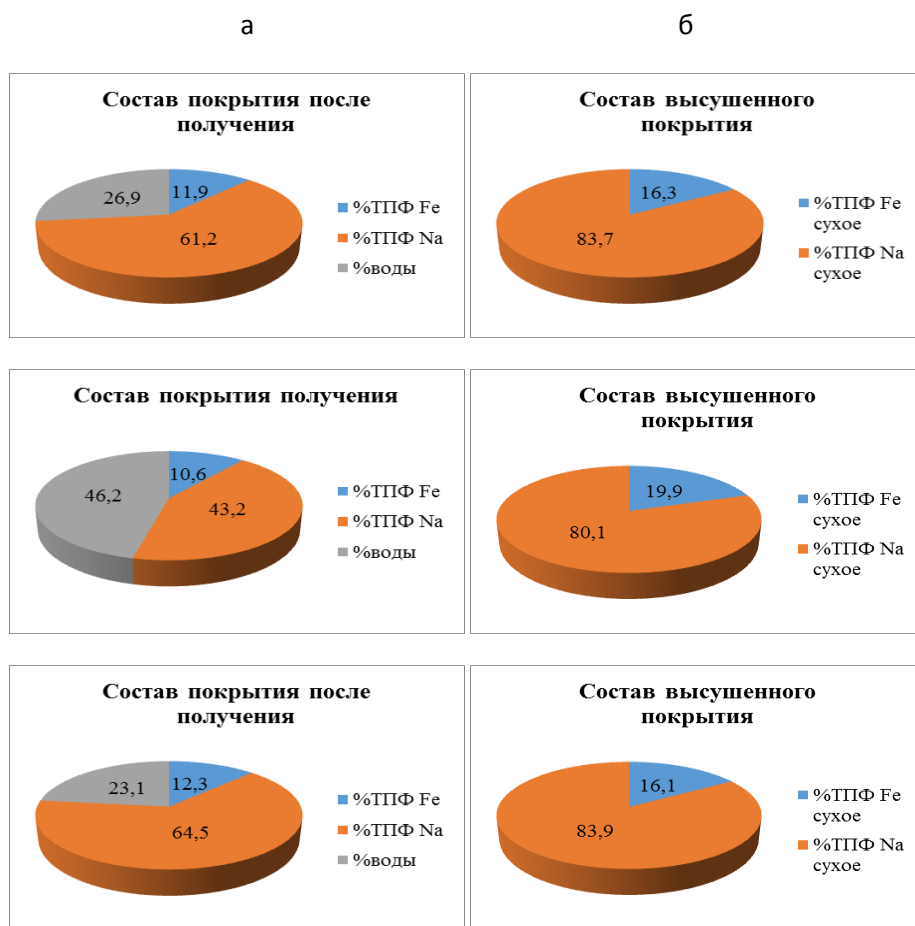


Рис. 3 Состав триполифосфатного покрытия, промытого в течении 3 минут:
 а – состав покрытий после получения; б – высушенное покрытие

При этом сравнение составов осадка и покрытия показало, что если осадок триполифосфата железа, синтезированный при 80°C, содержит 85-89% ТПФ Fe(3+), то покрытие, сформированное на стали из раствора триполифосфата натрия при 80°C, содержит только 16-25% ТПФ Fe(3+). Такое существенное различие вероятно объясняется различными условиями образования триполифосфата железа. При химическом осаждении путём сливания растворов с эквивалентным количеством веществ в растворе будет содержаться достаточное количество ионов Fe(3+) и структура и состав осадка будет определяться в основном кинетикой реакции образования осадка (скоростью образования зародышей) и скоростью кристаллизации. В тоже время при формировании покрытия на стали из раствора триполифосфата натрия, ионы Fe(3+), участвующие в формировании покрытия, образуются в результате работы короткозамкнутого коррозионного гальванического элемента с кислородной деполяризацией. При этом скорость образования ионов Fe(3+), лимитируется скоростью восстановления деполяризатора – кислорода. Таким образом, количество ионов железа для образования покрытия существенно ниже, чем при получении осадка химическим методом. Следовательно, на структуру и состав осадка будет оказывать существенное влияние скорость предыдущей стадии образования Fe(3+) и скорость транспорта этих ионов в зону реакции.

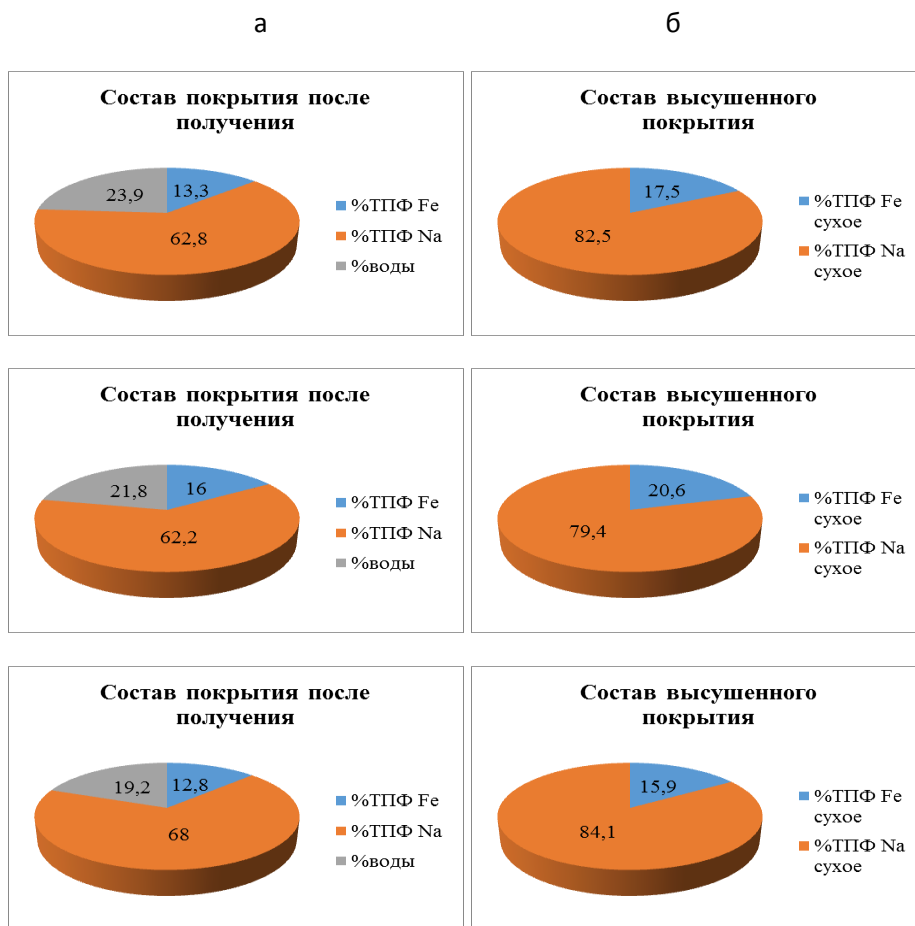
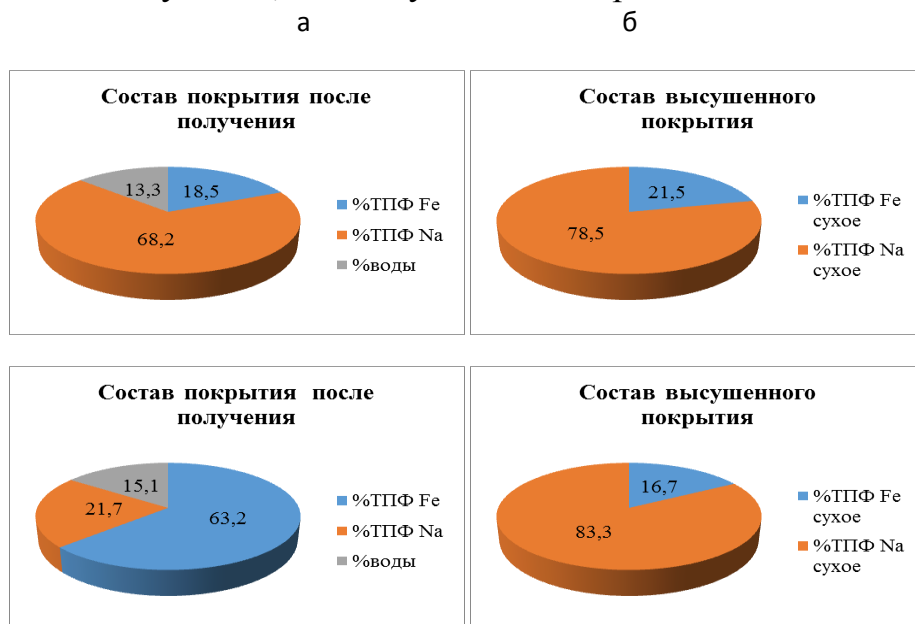


Рис. 4 Состав триполифосфатного покрытия, промытого в течении 10 минут:
 а – покрытие после получения; б – высушенное покрытие



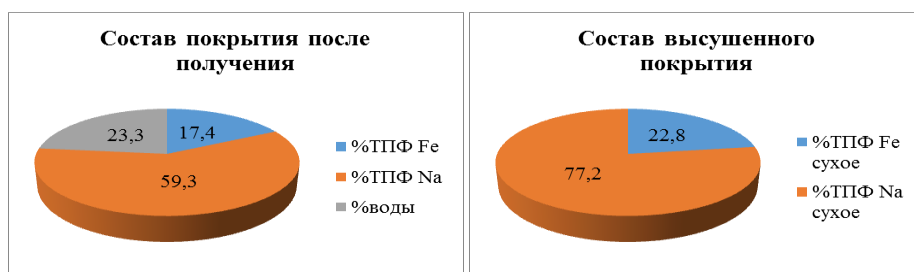


Рис. 5 Состав триполифосфатного покрытия, промытого в течении 24 часов: а – покрытие после получения; б – высушенное покрытие

Выводы.

Методом химического синтеза показано, что химической основой покрытия, сформированного на поверхности стали в растворе триполифосфата натрия, является феррум (III) триполифосфат.

Исследования гравиметрическим методом с промывкой состава триполифосфатных покрытий на стали и осадка триполифосфата железа экспериментально подтвердили гипотезу об их матричной (композиционной) структуре. Матрицеобразователем является феррум (III) триполифосфат, а наполнителем натрия триполифосфат.

Установлено, что высушенный осадок, полученный синтезом из 12 % водного раствора триполифосфата натрия и водного раствора феррум (III) хлорида, является композиционным материалом и состоит из матрицы - феррум (III) триполифосфата (85-89%), и наполнителя – водорастворимого натрия триполифосфата (11-15%). Высушенное покрытие, сформированное на поверхности стали ст05кп в 12% растворе триполифосфата натрия, также является композиционным, однако состоит из 16-25% феррум (III) триполифосфата и 75-84% наполнителя – триполифосфата натрия. Высказано предположение, что отличие в составе триполифосфатного покрытия и осадка феррум (III) триполифосфата обусловлено тем, что в случае формирования покрытия в результате коррозионного процесса, протекающего с кислородной деполяризацией образование ионов феррум (3+) является лимитирующей стадией.

Список литературы

1. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов [Текст] /И.М.Вассерман. –Л.: Химия, 1980. – 208 с., ил.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии [Текст] / И.Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. –352 с.
3. Власова Е.В. Исследование покрытий, полученных из водных растворов фосфатов [Текст] / Е.В. Власова, Т.Л. Карасик // Журн. металлургическая и горнорудная промышленность. – Д.: 2010, № 5. – С. 89 – 91.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Мостиною Ю.С.
Надійшла до редакції 29.11.2014*