

можно еще больше сократить время отбора необходимой информации, задав  $x(t)$  как показано на рис. 2г.

Представленный в статье метод идентификации применен при разработке и внедрении систем управления барабанными рудногалечными мельницами МРГ 55×75 и МГР 40×75 в условиях СевГОКа и ИнГока [3].

*Вывод.* Изложенный в работе метод позволяет выполнить идентификацию параметров линейной динамической части объекта и непараметрическую идентификацию нелинейной статистической характеристики при сравнительно быстром отборе необходимой для этого оперативной информации.

#### Список литературы

1. Автоматизация технологических процессов на горнорудных предприятиях [Текст] : Справочное пособие / Под ред. В.С. Виноградова. - М., Недра, 1984-167с.
2. Введение в идентификацию объектов управления / Л.А. Растринин, Н.Е. Маджаров. – М.: Энергия, 1977 – 216 с.
3. Новицкий И.В. Автоматическая оптимизация процессов самоизмельчения руд в барабанным мельницах [Текст] : Днепропетровск : Системные технологии, 2000 – 195 с.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Мещеряковим Л.І.  
Надійшла до редакції 27.10.2014*

УДК 620.197.3:621.771:661.63

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

### **ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ НАНЕСЕНИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТРИПОЛИФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ ПРОМЫВКИ**

Приведены результаты исследований по изучению влияния времени нанесения и интенсивной промывки водой на свойства и структуру химически осажденных на сталь триполифосфатных (ТПФ) покрытий. Построены графические зависимости характеристик физических и химических свойств покрытий с матричной структурой, промытых водой, от времени нанесения. Установлено, что с увеличением времени нанесения в интервале 1 – 10 минут удельная масса матрицы (феррум (III) типоліфосфат) и количество гелиеподобного слоя ТПФ Na увеличиваются, дефектность матрицы и количество наполнителя, содержащегося в матрице в виде кристаллов ТПФ Na, уменьшается. Это сопровождается, в целом, увеличением удельной массы, снижением пористости и способствует повышению защитной способности и коррозионной стойкости покрытия в условиях атмосферной коррозии.

Наведено результати досліджень з вивчення впливу часу нанесення й інтенсивного промивання водою на властивості та структуру хімічно нанесених на сталь триполіфосфатних (ТПФ) покриттів. Побудовано графічні залежності характеристик фізичних і хімічних властивостей покриттів з матричною будовою, промитих водою, від часу нанесення. Встановлено, що зі збільшенням часу нанесення в інтервалі 1 – 10 хвилин питома маса матриці (ферум

(III) триполіфосфат) і кількість гелієподібного шару ТПФ Na збільшуються, дефектність матриці й кількість наповнювача, що міститься в матриці у вигляді кристалів ТПФ Na, зменшується. Це супроводжується, в цілому, збільшенням питомої маси, зниженням пористості й сприяє підвищенню захисної здатності та корозійної стійкості покриття в умовах атмосферної корозії.

The studies results of the impact of the application time and intensive water washing on structure and properties of tripolyphosphate coatings chemically deposited on steel are given. The graphical dependencies of physical characteristics and chemical properties of coats with matrix structure, washed with water from the application time are built. It is found the specific gravity of the matrix (ferrum (III) tripolyphosphate) and the number of gel-like layer TPP Na increase also matrix defectiveness and filler amount that are contained in the matrix as TPP Na crystals, decreases when application time increases in the 1-10 minutes interval. This is followed by overall increasing of the specific gravity, porosity decreasing and facilitates increasing of the protective ability and corrosion resistance of the coating under atmospheric corrosion.

В последние годы из-за многофункциональности и широкого практического использования фосфатных конверсионных покрытий значительно повысились требования к их качеству и технологиям их нанесения, включая экономические и экологические аспекты. Одним из приоритетных направлений совершенствования технологии нанесения фосфатных покрытий является снижение экологической опасности процессов. Исследования, результаты которых приведены в данной работе, направлены на изучение свойств покрытий, полученных из водных растворов триполифосфата натрия (ТПФ Na). В отличие от традиционного фосфатирования, которое проводят с использованием кислых растворов, нанесение триполифосфатных (ТПФ) покрытий осуществляют в щелочном электролите. С экологической точки зрения такая технология нанесения покрытия фосфатной природы более безопасна. При этом проведенные нами исследования показали наличие у ТПФ покрытий на стали повышенных защитных свойств по сравнению с покрытиями, полученными из водных растворов фосфатов щелочных металлов [1, 2], что связано с особенностями его строения. В результате выполненных исследований [3, 4] установлено, что химически нанесенное триполифосфатное покрытие на стальной подложке является композитом, который состоит из феррум (III) типоліфосфат – матрицеобразователя и наполнителя – водорастворимого ТПФ Na. При этом ТПФ Na содержится внутри матрицы и формирует на ее поверхности дополнительный гелиєподобный слой. Наличие в составе покрытия ТПФ Na, который в свою очередь является ингибитором коррозии железа в нейтральных средах [5, 6], обеспечивает химический механизм защиты стали в условиях атмосферной коррозии данным покрытием [3]. Указанные преимущества ТПФ покрытий позволяют рассматривать их в качестве перспективных средств противокоррозионной защиты металлоизделий из черных металлов.

В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии различных факторов, в том числе времени нанесения, на свойства и структуру таких покрытий.

**Цель работы.** Исследовать влияние времени нанесения на удельную массу, пористость, защитную способность, коррозионную стойкость и структуру

химически осажденных триполифосфатных покрытий на стали, обладающих матричной структурой и представляющих собой композит.

**Методика исследований.** Покрытия\* наносили методом окунания прямоугольных образцов холоднокатаной стали (ст05кп) размером (3x4x1см) в 12 % водный раствор триполифосфата натрия при температуре раствора 80°C в термостате. Время выдержки образцов в растворе составляло: 1, 3, 5, 7, 10 и 15 мин. Образцы после выдержки в растворе (ТПФ Na) промывали водой при интенсивном перемешивании. Сушили на воздухе естественным способом в течение суток.

Методика исследований включала определение удельной массы покрытий гравиметрическим методом, пористости – ферроксил-тестом [7]. Расчет пористости вели по формуле:

$$P = \frac{n}{S} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $P$  – пористость покрытия;  $n$  – количество отпечатков (синих точек);  $S$  – площадь образца, см<sup>2</sup>. При этом количественную оценку осуществляли с учетом того, что поверхность 100 синих точек на 1 квадратном сантиметре условно составляет 100%.

Для определения защитной способности покрытий по методу Акимова на поверхность образца с двух сторон наносили по 5 капель раствора, содержащего 40 см<sup>3</sup> раствора 0,5М CuSO<sub>4</sub> + 20 см<sup>3</sup> 10 % водного раствора NaCl + 0,8 см<sup>3</sup> раствора 0,1М HCl. Защитную способность покрытий оценивали временем изменения цвета капли раствора от сине-голубого до красновато-желтого. Коррозионную стойкость стали ст05кп с покрытиями в атмосферных условиях определяли степенью коррозионного поражения в ходе ускоренных коррозионных испытаний с использованием камеры Г – 4 в соответствии с ГОСТ 9.308-85. Показатель коррозии – степень коррозионного поражения ( $X_A, \%$ ), в соответствии с обязательным приложением 2 к ГОСТ 9.308-85, вычисляли по формуле:

$$X_A = \frac{n_A}{N_A} \cdot 100, \quad (2)$$

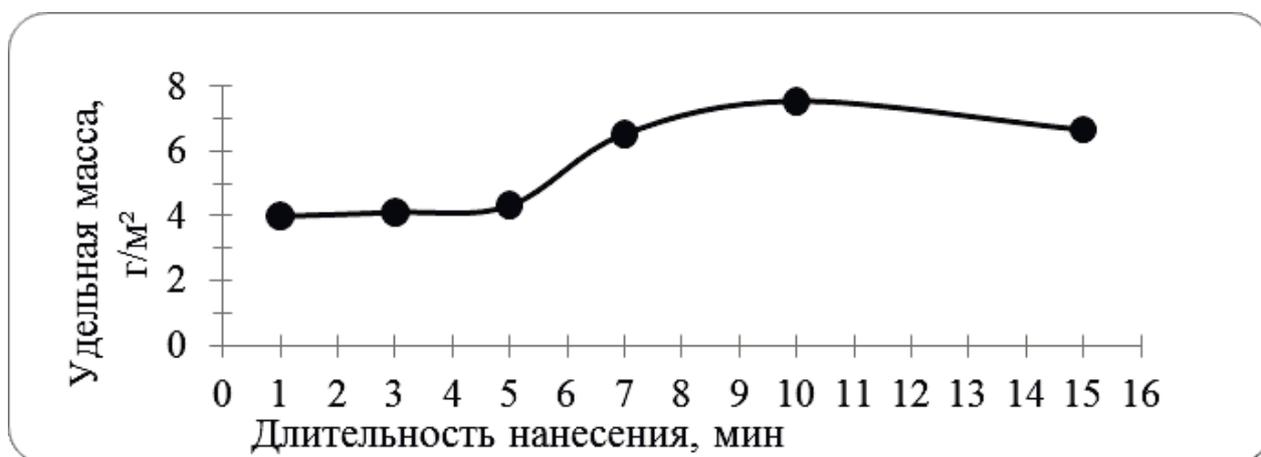
где  $n_A$  – сумма длин отрезков, приходящихся на пятна ржавчины, мм;  $N_A$  – сумма длин всех линий на поверхности образца.

Структуру покрытий исследовали с использованием растрового электронного микроскопа 106–И (СЭЛМИ, Украина) при различных увеличениях. Фазовый состав покрытий определяли на автоматизированном и компьютеризированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в излучении Cu – K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) по традиционной методике.

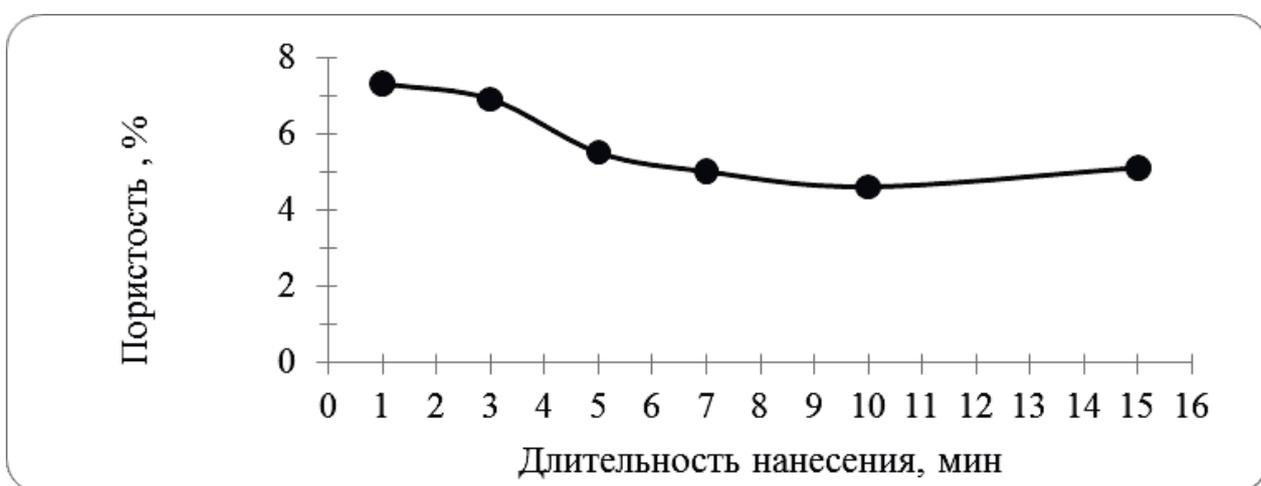
**Результаты исследований.** В данной работе в соответствии с методикой эксперимента после нанесения покрытий на стальные образцы их промывали водой. Это способствовало удалению водорастворимого ТПФ Na. По нашему мнению, полученные результаты исследований свойств и структуры промытых ТПФ покрытий можно интерпретировать с учетом их композиционного строения и конверсионной природы.

Показатели коррозионной стойкости и защитной способности конверсионных покрытий тесно взаимосвязаны с их физическими характеристиками: толщиной (удельной массой) и пористостью. На рис.1 представлены результаты исследований влияния времени нанесения на физические свойства покрытий.

Установлено, что удельная масса ТПФ покрытий с разным временем нанесения составляет от 3,99 до 7,55 г/м<sup>2</sup> (рис.1, а) и, в целом, с увеличением времени нанесения увеличивается. Наиболее значительный прирост массы наблюдается в интервале времени 5 – 10 минут. Так как ТПФ покрытие является композиционным, то увеличение его удельной массы (толщины) может быть связано с увеличением количества как самой матрицы, так и наполнителя. Следует предположить, что при этом сама матрица становится более плотной, следовательно ее дефектность снижается. Результаты исследования пористости покрытий (рис.1, б) показали, что с увеличением времени нанесения в интервале 1 – 10 мин пористость снижается от 7,3% до 4,6%. Наименьшая пористость наблюдается у покрытий при времени выдержки в растворе 10 минут (рис.1, б).



а



б

Рис. 1. Влияние времени нанесения на физические свойства: удельная масса (а) и пористость (б) ТПФ покрытий

Для сравнения результаты ранее проведенных исследований свойств непромытых ТПФ покрытий, нанесенных при 5 мин, показали, что их пористость в зависимости от концентрации ТПФ Na в растворе нанесения (3 – 12%) может составлять от 6% до 0,00 – 0,53%. Кроме того, в ходе многочисленных исследований [8 – 10] при использовании для изготовления водного раствора ТПФ Na (производитель Казахстан) пористость непромытых ТПФ покрытий, полученных в тех же условиях, что и промытые (температура 12% водного раствора ТПФ Na – 80°C, время – 5 мин нанесения), отсутствует полностью, а их удельная масса на 22% выше, чем у промытых и составляет до 5,55 г/м<sup>2</sup>. Таким образом, имеет место существенное отличие данных, характеризующих физические свойства промытых и непромытых покрытий. Это позволяет считать, что у покрытий, полученных в условиях промывки с интенсивным перемешиванием, часть гелиеподобного слоя смывается и оголяется сама матрица. Другими словами, полученные данные характеризуют в большей степени свойства самой матрицы.

Таким образом, в интервале 1 – 10 мин с увеличением времени нанесения наблюдается уменьшение дефектности матрицы покрытия. В работе [4] было показано, что дефекты матрицы заполняются наполнителем в виде кристаллов ТПФ Na. Значит, с уменьшением дефектности матрицы должно уменьшаться количество кристаллов наполнителя, а вот количество (толщина) гелиеподобного слоя, содержащего ТПФ Na, при этом должно увеличиваться. И, следовательно, поверхность покрытия должна выглядеть более плотной. В целом, развитие этих процессов должно способствовать уменьшению дефектности ТПФ покрытия и повышению его коррозионной стойкости.

На рисунке 2 приведена микроструктура покрытий, время нанесения которых составляет 3, 5, 10 минут. Как видно на снимках, с увеличением времени нанесения поверхность покрытий выглядит более однородной и плотной за счет уменьшения в ее структуре участков скопления кристаллов наполнителя. При этом защитная способность покрытий возрастает (рис.3), а степень коррозионного разрушения уменьшается, что указывает на повышение коррозионной их стойкости (рис.4).

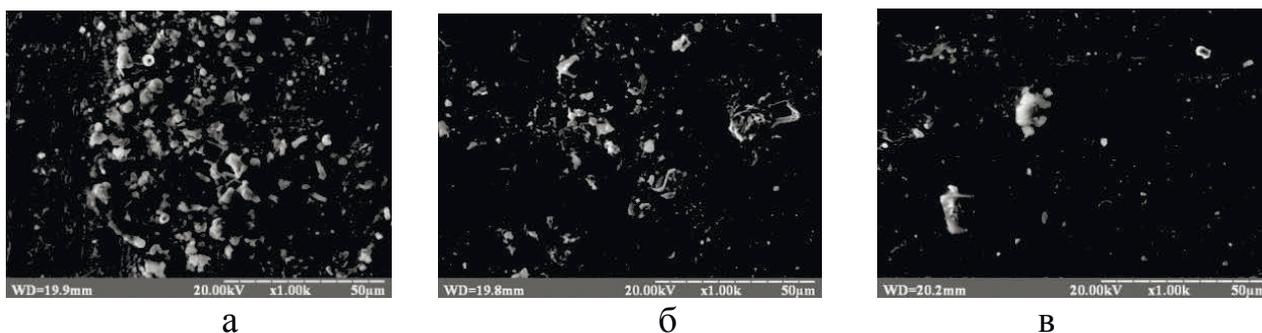


Рис. 2. Микроструктура поверхности ТПФ покрытий на стали ст05кп, полученных при различном времени нанесения: а – 3 мин; б – 5 мин; в – 10 мин

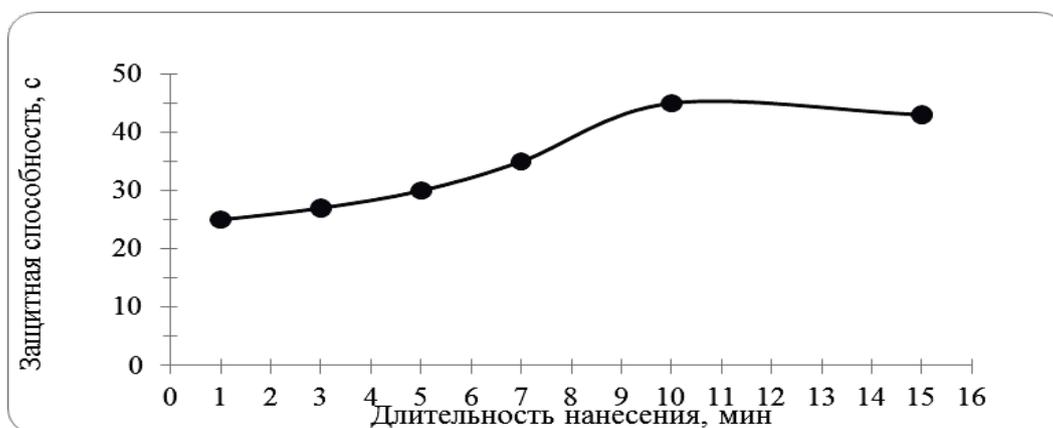


Рис. 3. Зависимость защитной способности покрытий от времени нанесения

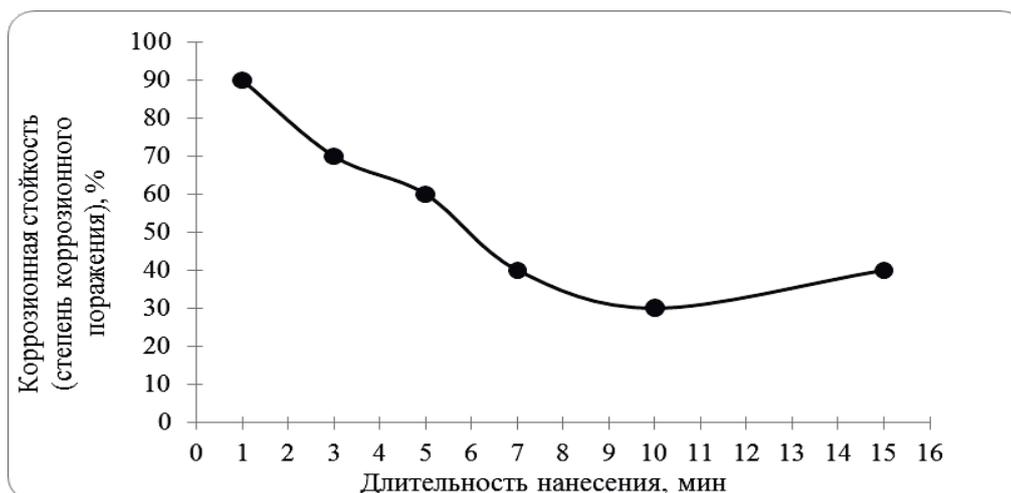


Рис. 4. Коррозионная стойкость ТПФ покрытий при различной длительности нанесения

Вместе с тем, как видно из рисунка 1, а, удельная масса покрытий, достигнув на 10 минуте максимального значения  $7,55 \text{ г/м}^2$ , при дальнейшем увеличении времени обработки до 15 минут снижается на 12%. По нашему мнению, объяснить потерю массы триполифосфатного покрытия, сформированного при большем времени нанесения, возможно с учетом особенностей его строения, физических процессов, развивающихся в гелиеподобном слое при его «утяжелении», и влияния промывки водой.

Мы предполагаем, что с возрастанием времени нанесения увеличение толщины гелиеподобного слоя сопровождается изменением его структуры и свойств. Из-за увеличения количества вещества, т.е. «утяжеления», слой становится менее прочным и устойчивым к воздействию промывки водой при ее интенсивном перемешивании. Поэтому в «утяжеленном» покрытии какая-то часть гелиеподобного слоя стремится под действием силы тяжести как бы сползти с его поверхности. Это облегчает процесс промывки. Развитие этих процессов происходит при каком-то критическом значении толщины (удельной массы) гелиеподобного слоя, что приводит к более интенсивному вымыванию в ходе

промывки триполифосфата натрия и к оголению большего количества дефектов матрицы такого покрытия. Это сопровождается потерей массы и увеличением пористости, а также некоторым снижением защитной способности и коррозионной стойкости, что мы наблюдаем для покрытия, которое формируется на 15 минуте (рис. 1, а, б).

**Выводы.** Для композиционных ТПФ покрытий с увеличением времени нанесения в интервале 1 – 10 минут удельная масса матрицы (феррум(III) типолитосфат) и количество гелиеподобного слоя ТПФ Na увеличиваются, дефектность матрицы и количество наполнителя в виде кристаллов ТПФ Na, уменьшаются. Это сопровождается, в целом, увеличением удельной массы, снижением пористости и способствует повышению защитной способности и коррозионной стойкости покрытия в условиях атмосферной коррозии.

#### Список литературы

1. Власова Е.В. Исследование покрытий, полученных из водных растворов фосфатов / Е.В. Власова, Т.Л. Карасик // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2010. – № 5. – С. 89 – 91.
2. Власова Е.В. Электрохимические исследования защитных свойств фосфатсодержащих покрытий / Е.В. Власова, Е.Э. Чигиринец, Ю.А. Крылова // *Вісник НТУ ХПІ*, 2009. – № 21. – С. 27 – 32.
3. Власова Е.В. Изучение природы триполифосфата железа и состава триполифосфатного покрытия гравиметрическим методом с промывкой / Е.В. Власова, В.Л. Коваленко, В.А. Коток // *Збірник наукових праць НГУ*. – Д.: Державний вищий навчальний заклад «Національний гірничий університет», 2015. – № 46 – С. 136 – 144.
4. Власова Е.В. Особенности структуры поверхности межоперационных триполифосфатных покрытий / Е.В. Власова // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2015. – № 3. – С. 72 – 75.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
6. Гомеля Н.Д. Исследование процессов коррозии стали в воде / Н.Д. Гомеля, В.М. Радовенчик, Г.Л. Шутько // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 1996. – №1. – С. 36 – 40.
7. Акользин А.П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями / А.П. Акользин. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.
8. Сутченко А.С. Исследование структуры и свойств современных межоперационных покрытий / А.С. Сутченко, Е.В. Власова., Н.В. Ярошенко // *Инновационный потенциал мировой науки XXI столетия: междунар. науч.- практич. конф., янв. 2014 г.: тезисы докл.* – Д, 2014. – С.61 – 62.
9. Власова Е.В. Влияние состава водного раствора на физико-химические свойства межоперационных покрытий на основе триполифосфата натрия / Е.В. Власова, Т.Л. Карасик, Е.Н. Левко // *Сучасні технології в промисловому виробництві: матеріали II Всеук. міжвуз. наук.- техн. конф.* – Суми, 2012. – С. 158 – 159.
10. Власова Е.В. Влияние добавок на свойства межоперационных покрытий, полученных из водных растворов триполифосфата натрия /Е.В. Власова, В.Л. Коваленко, Е.Н. Левко [и др.] // *Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании: Межд. конф., окт. 2013 г.: тез. докл.* – Новосибирск, 2013. – С.7 – 9.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Шкрабцом Ф.П.  
Надійшла до редакції 27.10.2014*