

УДК 620.197.3:621.771:661.63

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

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МЕЖОПЕРАЦИОННЫХ ТРИПОЛИФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

На основании результатов предыдущих исследований относительно матричного строения триполифосфатного покрытия на стали осуществлен целенаправленный выбор добавок-модификаторов различного действия для повышения его защитных свойств. Результаты коррозионных испытаний показали повышение защитных свойств модифицированных триполифосфатных покрытий. Наибольший эффект достигается при модифицировании бурой. Установлено, что на дифрактограмме данного покрытия присутствуют фосфаты и бораты железа определенной кристалличности. Это указывает на образование у этого покрытия упрочненной матрицы смешанного фосфатно-боратного состава.

Базуючись на результатах попередніх досліджень щодо матричної будови триполіфосфатного покриття на сталі здійснили цілеспрямований вибір домішок-модифікаторів різної дії для підвищення його захисних властивостей. Результати корозійних випробувань показали підвищення захисних властивостей модифікованих тріполіфосфатних покриттів. Найбільший ефект досягається при модифікуванні бурою. Встановлено, що на дифрактограмі цього покриття присутні фосфати та борати заліза певної кристалічності. Це вказує на утворення матриці змішаного фосфатно-боратного складу зміцненого типу.

According to previous research of the steel matrix coating structure the selection of modifying additives of various actions was made to improve its protective properties. The results of corrosion tests have shown an increase of protective properties of the modified tripolyphosphate coatings. The best effect is achieved by modification with borax. It is found that the diffraction pattern of the coating contains iron phosphates and borates, certain crystallinity. This indicates the formation in the coating reinforced matrix with mixed-phosphate-borate composition.

Повышение экологических и экономических требований при выборе состава для получения межоперационного покрытия, способного эффективно защищать широкий круг металлоизделий в промышленной атмосфере и заменить тем самым токсичные нитриты, хроматы, обладая при этом функциональной связью с технологией производства прокатных изделий, создает повышенный интерес к полифосфатам.

Среди полифосфатов особое внимание заслуживает натрий триполифосфат (ТПФ Na), известный как один из ингибиторов коррозии железа в нейтральных средах [1, 2]. ТПФ Na представляет собой экологически безопасное, хорошо растворимое, стабильное, нелетучее при повышенной температуре, промышленно доступное, недорогое вещество и является перспективным материалом для использования в практике противокоррозионной защиты.

Согласно современным представлениям, ТПФ Na относят к конденсированным или молекулярно-дегидратированным фосфатам, построенным из отдельных структурных единиц – тетраэдров  $PO_4^{3-}$ . В линейной макромолекуле ТПФ Na цепочки из тетраэдров  $PO_4^{3-}$  связаны между собой атомами кислорода, общими для двух соединенных тетраэдров [3, 4]. Уникальным свойством неорганического полимера является его способность сохранять полимерное строение в твердом состоянии, в водных растворах, а также создавать на поверхно-

сти металла непрерывные прочные пленки с низкой проницаемостью для коррозионно-активных составляющих атмосферы.

В последние годы из-за многофункциональности и широкого практического использования фосфатных конверсионных покрытий необходимость повышения их коррозионной стойкости является актуальной. Для этих целей используют самый простой и эффективный метод, предусматривающий введение в раствор для нанесения покрытий различных химических соединений [5].

Анализ литературы [1 – 6] показал отсутствие сведений о видах добавок, предназначенных для модифицирования триполифосфатных покрытий, обладающих специфическим матричным строением.

**Цель работы** – исследовать влияние добавок неорганической и органической природы (тетраборат натрия – бура, соль Мора, гидроксид алюминия –  $Al(OH)_3$ , бензоат натрия, этиленгликоль) на защитные свойства модифицированных покрытий, полученных из 12% водного раствора триполифосфата натрия.

**Методика исследований.** Выбор модифицирующих добавок осуществляли исходя из особенностей матричного строения триполифосфатного покрытия на стальной подложке и возможного механизма их воздействия на процесс его формирования и структуру. Покрытия наносили на образцы холоднокатаной листовой стали ст05кп химическим методом, окуная на 5 минут в нагретые до 80°C водные растворы на основе натрия триполифосфата с добавками и без добавок. Соотношение компонентов в двухкомпонентных растворах составляло 6:1. Образцы сушили сутки в естественных условиях. Методика исследований включала определение пористости – ферроксил-тестом, адгезионной прочности – методом царапания согласно ГОСТ 15140–78. Фазовый состав покрытий исследовали на автоматизированном и компьютеризированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в излучении  $Si - K\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) по традиционной методике. Коррозионную стойкость стали ст05кп с модифицированными покрытиями в атмосферных условиях оценивали временем появления первых очагов коррозии в ходе прямых натуральных и ускоренных коррозионных испытаний с использованием камеры Г– 4 согласно ГОСТ 9.302-88.

**Результаты исследований.** В ходе проведенных экспериментов установлено, что по внешнему виду триполифосфатные (ТП) и модифицированные триполифосфатные (МТП) покрытия представляют собой тонкие прозрачные, беспористые слои (пористость ферроксил-тестом не обнаружена), обладающие высокой адгезией к стальной подложке, что обусловлено их конверсионной природой. Адгезионная прочность покрытий составила 1 балл.

Результаты исследований коррозионной стойкости образцов стали ст05кп с МТП покрытиями в атмосферных условиях в ходе натуральных и ускоренных испытаний представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из гистограммы, характеризующей результаты коррозионных натуральных испытаний (рис.1) для покрытий с добавками, время появления первых очагов коррозии составило от 32 (бензоат натрия) до 48 суток (бура). При этом коррозионная стойкость стали ст05кп с покрытиями, по сравнению с коррозионной

стойкостью стали без покрытия, в условиях натуральных испытаний выше в 16 – 24 раза.

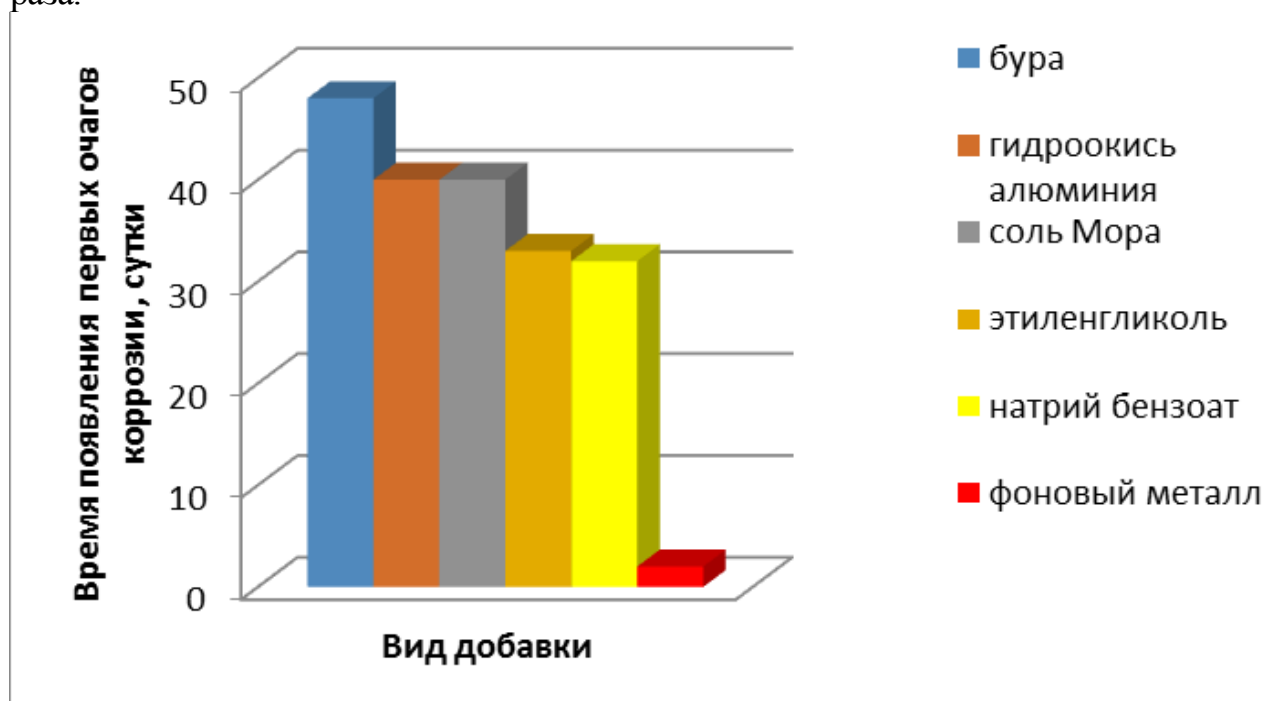


Рис. 1. Коррозионная стойкость стали ст05кп с МТП покрытиями в атмосферных условиях

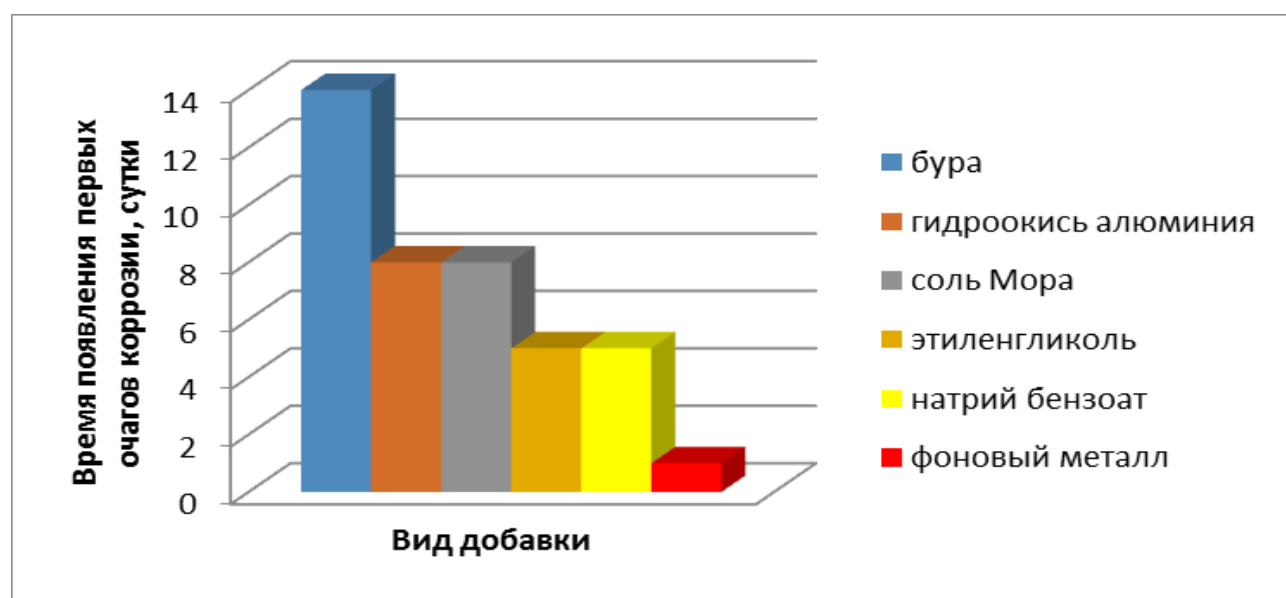


Рис. 2. Коррозионная стойкость стали ст05кп с МТП покрытиями в ходе ускоренных испытаний

Для сравнения нами были проанализированы данные, представленные в работе [7], характеризующие коррозионную стойкость в атмосферных условиях стали ст08кп с ТП покрытием, полученным из 12% водного раствора ТПФ На без добавок. Коррозионная стойкость, оцениваемая показателем коррозии – время появления первых очагов – составила 20 суток. Это в 1,6 – 2,4 раза ниже, чем у стали с исследуемыми МТП покрытиями.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний показали, что тенденция влияния добавок на коррозионную стойкость стали ст05кп с покрытиями сохраняется. В камере влажности Г– 4 (рис.2) время появления первых очагов коррозии составляет от 5 (покрытие с добавками бензоат натрия, этиленгликоля) до 14 суток (покрытие с добавкой буры). При этом коррозионная стойкость стали ст05кп с покрытиями по сравнению с коррозионной стойкостью стали без покрытия в условиях повышенной влажности (камера Г– 4) выше в 5 – 14 раз.

Таким образом, полученные результаты показали, что введение выбранных добавок в водный раствор ТПФ Na способствует повышению защитных свойств триполифосфатных покрытий. При этом наибольший эффект достигается при введении буры.

Ниже представлены результаты рентгенофазового анализа исследуемых покрытий без добавок и с добавками гидроксида алюминия, соли Мора, бензоата натрия, этиленгликоля и буры на стали ст05кп (рис.3 – 8).

Как видно из представленных данных (рис.3), ТП покрытие, полученное из 12% водного раствора ТПФ Na при температуре раствора 80°C и времени нанесения 5 минут, содержит в своем составе фосфаты железа и является рентгеноаморфным. По нашему мнению, наличие мелкокристаллической рентгеноаморфной структуры у ТП покрытия объясняется кинетическими закономерностями его формирования как гидрофильной матричной структуры. В работе [8] показано, что при формировании таких структур, например, осадков гидроксидов поливалентных металлов, скорость образования зародышей значительно превышает скорость роста кристаллов. В результате этого образуются первичные аморфные частицы, которые в дальнейшем агрегируют между собой, захватывая при этом большое количество маточного раствора.

Результаты анализа рентгеновских дифрактограмм покрытий, сформированных на поверхности стали из водного раствора ТПФ Na с добавками, подтверждают наличие в их составе фосфатов железа. При этом у покрытий с добавками гидроксида алюминия, соли Мора сохраняется рентгеноаморфная структура ТП покрытия (рис.4, 5). Возможно, что введение соли Мора, как источника ионов железа, и гидроксида алюминия, как наполнителя, будет способствовать увеличению скорости образования центров кристаллизации формирующегося МТП покрытия. Поэтому мы наблюдаем формирование мелкокристаллической (рентгеноаморфной) структуры у этих покрытий.

При введении в раствор этиленгликоля или бензоата натрия формируется покрытие фосфатной природы с пиками слабой кристалличности (рис.6, 7). Так как процесс формирования триполифосфатного покрытия начинается с электрохимического растворения металла подложки, сопровождающегося ионизацией кислорода, то при добавлении таких соединений как этиленгликоль или бензоат натрия за счет их адсорбции [9] скорость этих процессов может уменьшаться. Это будет способствовать формированию покрытия большей кристалличности.

Добавление в раствор ТПФ Na буры способствует формированию покрытия с большей кристалличностью, чем у рассмотренных ранее покрытий (рис.8). Дифрактограмма покрытия (ТПФ+бура) содержит характерный значи-

тельный рефлекс при  $2\theta = 34^\circ$ , которому соответствует фосфат железа с межплоскостным расстоянием  $2,61 \text{ \AA}$ . Кроме того, на дифрактограмме выявлен пик высокой кристалличности, который отвечает боратам железа. Таким образом, присутствие в составе покрытия (ТДФ + бора) фосфатно-боратных фаз железа определенной кристалличности указывает на формирование матрицы упрочненного типа смешанного фосфатно-боратного состава, что сопровождается повышением защитных свойств ТП покрытия (рис.1, 2).

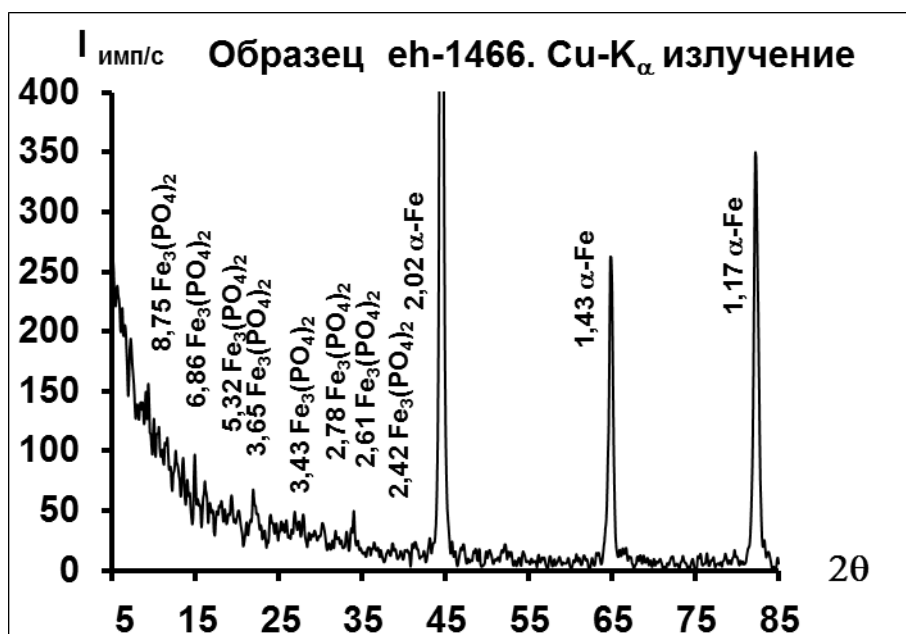


Рис. 3. Дифрактограмма триполифосфатного покрытия на стали ст05кп

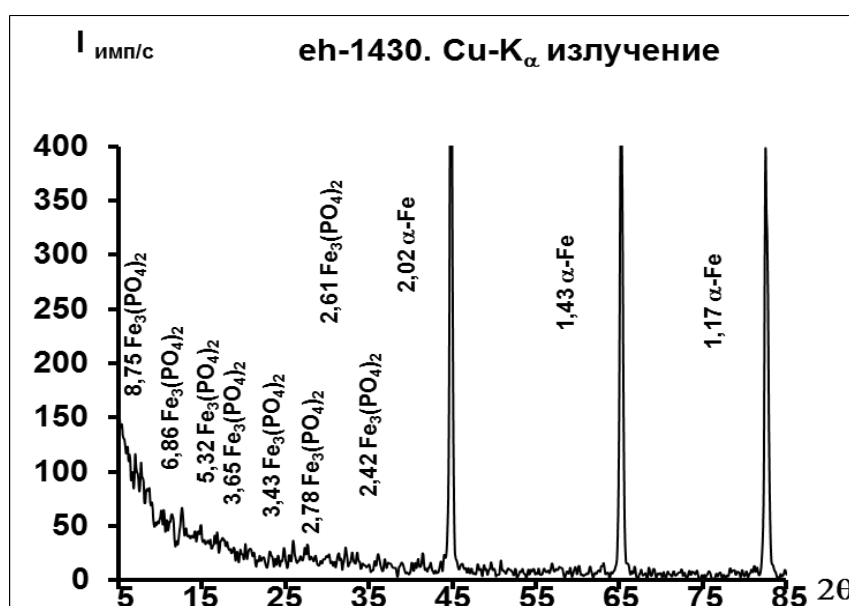


Рис. 4. Дифрактограмма триполифосфатного покрытия с добавкой гидроксида алюминия на стали ст05кп

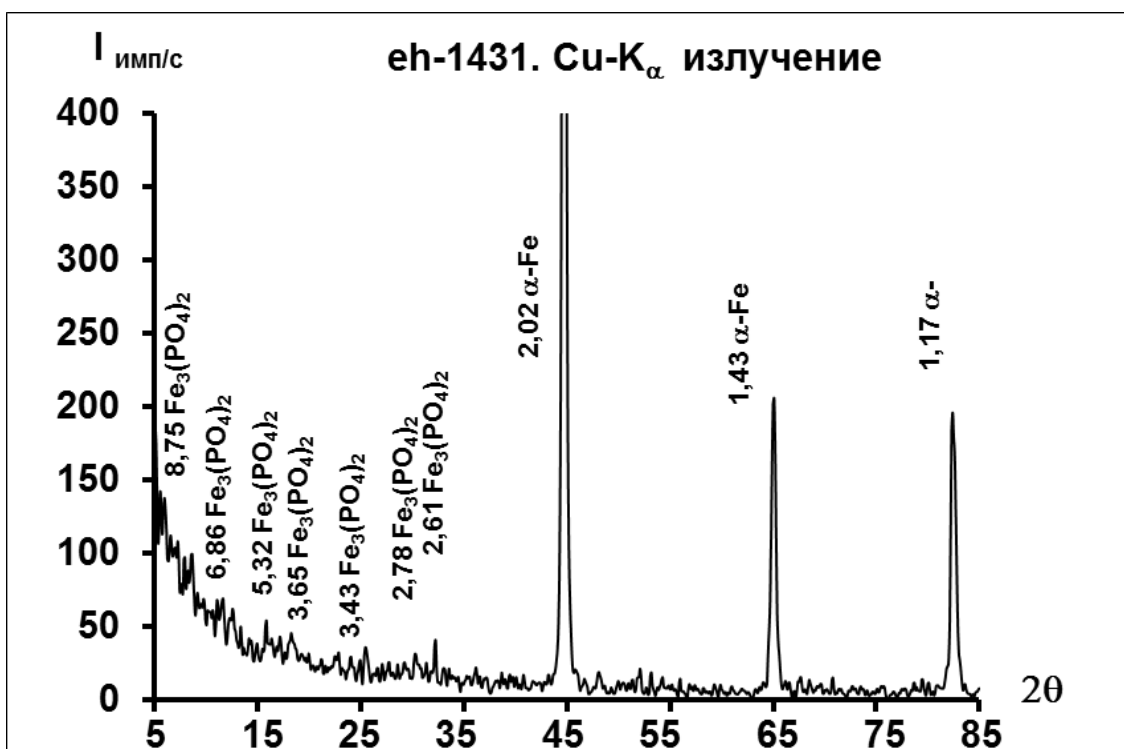


Рис. 5. Дифрактограмма триполифосфатного покрытия с добавкой соль Мора на стали ст05кп

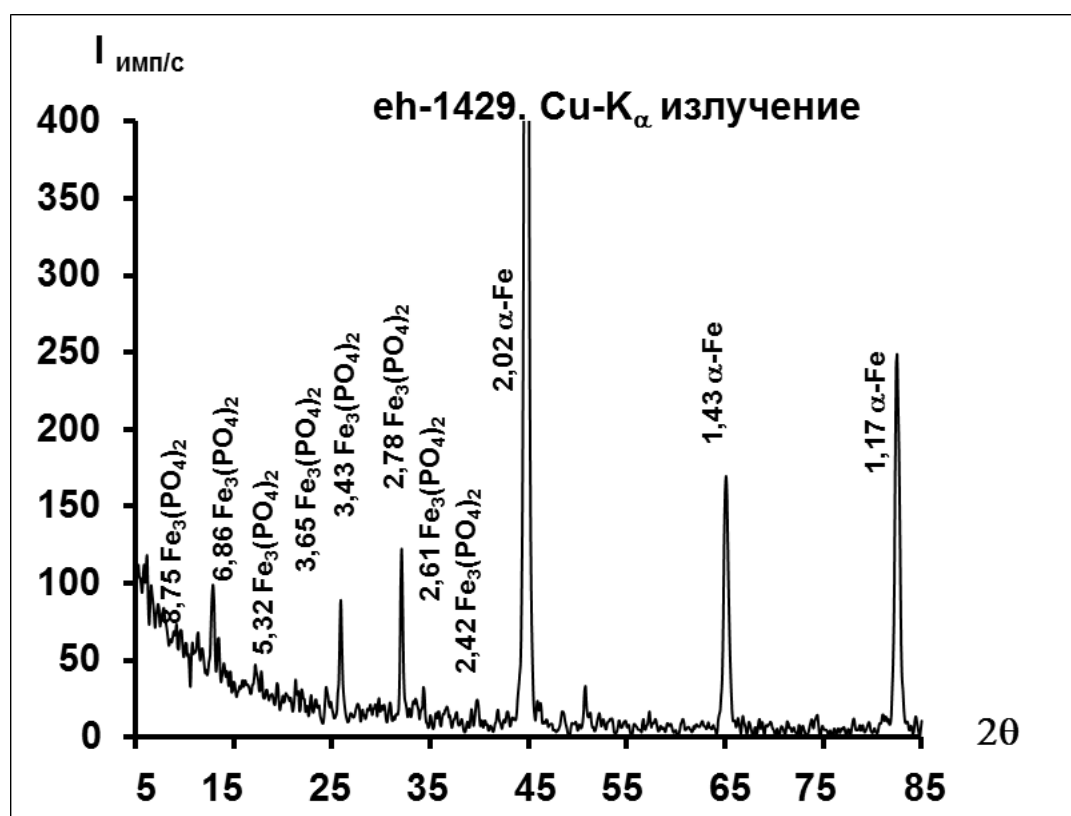


Рис. 6. Дифрактограмма триполифосфатного покрытия с добавкой этиленгликоля на стали ст05кп

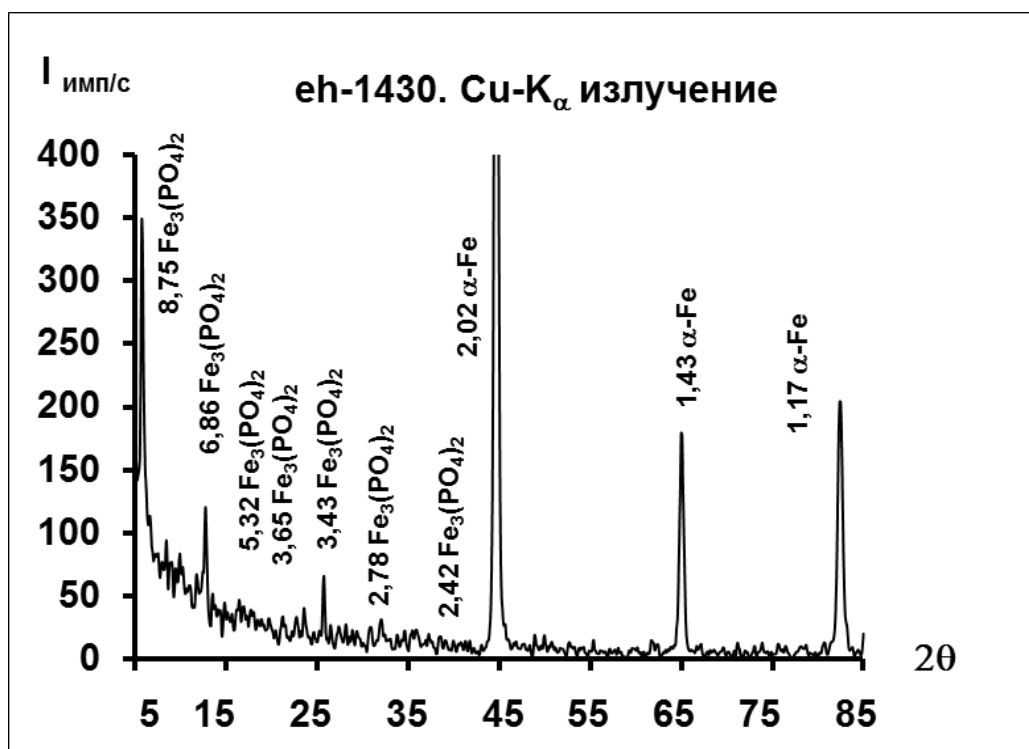


Рис. 7. Дифрактограмма триполифосфатного покрытия с добавкой натрия бензоата на стали ст05кп

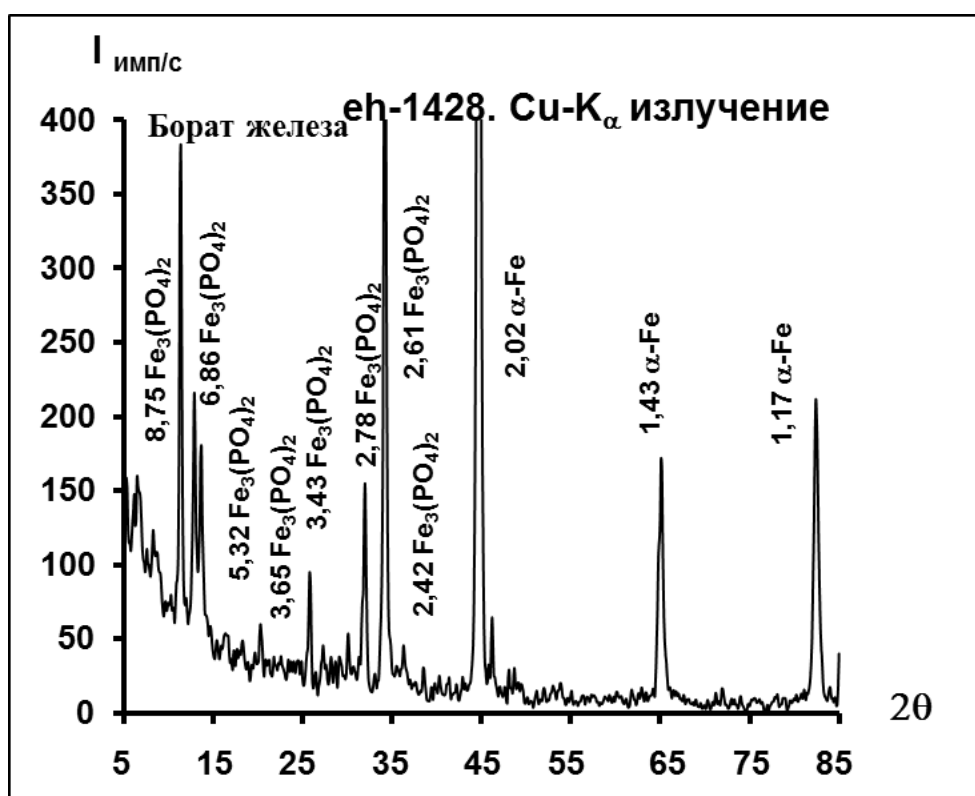


Рис. 8. Дифрактограмма триполифосфатного покрытия с добавкой бору на стали ст05кп

## Выводы

1. Установлено, что введение добавок (тетраборат натрия – бура, соль Мора, гидроксид алюминия –  $Al(OH)_3$ , бензоат натрия, этиленгликоль) в 12% водный раствор ТПФ Na способствует формированию ТП покрытий с более высокими защитными свойствами.

2. Анализ рентгеновских дифрактограмм модифицированных покрытий показал, что введение добавки гидроксида алюминия и соли Мора сохраняет рентгеноаморфную (мелкокристаллическую) структуру ТП покрытия. Введение добавок этиленгликоля, бензоата натрия и буры создает условия для формирования покрытий с наличием фазы фосфатной природы с различной степенью кристалличности. Покрытие с наибольшей кристалличностью формируется с участием буры. Возможно, высокие защитные свойства покрытия ТПФNa с добавкой буры объясняются наличием в его составе смешанных фосфатно-боратных фаз, обладающих определенной кристалличностью, которые способствуют упрочнению его матрицы.

## Список литературы

1. Акользин А.П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями / А.П. Акользин. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.
2. 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.
3. Продан Е.А. Триполифосфаты и их применение / Е.А. Продан, Л.И. Продан, Н.Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 533 с.
4. FANI MA I. Sodium tripolyphosphate (STPP) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl / I. FANI MA, A. KHEIREDDINEa, S. BELAAOUA // J. of optoelectronics and advanced materials. – May – June 2013. – Vol. 15, No. 5 – 6. – p. 451 – 456.
5. Григорян Н.С. Фосфатирование: учебн. пособие. / Н.С. Григорян, Е.Ф. Акимова, Т.А. Ваграмян. – М.: Глобус, 2008. – 144 с.
6. Кузнецов Ю.И. Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов от коррозии. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 119 – 125.
7. 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.
8. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
9. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии металлов в нейтральных растворах / Ю.И. Кузнецов // Итоги науки и техн. Сер. Коррозия и защита от коррозии. – М: ВНИТИ. – 1978. – Т.7. – С. 159 – 204.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Колесником В.Є.  
Надійшла до редакції 21.10.2014*