

1.5 Механизм ингибирующего действия полимерных фосфатов

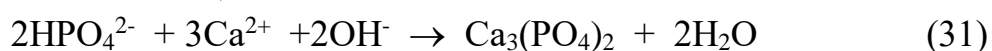
Единая точка зрения на механизм защитного действия неорганических полимерных фосфатов до настоящего времени отсутствует, несмотря на большое количество работ посвященных этому вопросу.

Розенфельд с сотрудниками [218,219] объяснял механизм защитного действия неорганических мономерных фосфатов образованием защитных слоев, которые в зависимости от концентрации ингибитора, могут частично или полностью покрывать поверхность металла, создавая таким образом барьер для доступа кислорода и тормозя процесс коррозии. Эта гипотеза подтверждается исследованием пленок, сформировавшихся при анодном окислении железа в 0,1 М растворе монофосфата, проведенном с помощью лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния в сочетании с методом дифракции рентгеновских лучей [220].

Прайер и Коэн предполагают [221], что в присутствии кислорода механизм защитного действия ортофосфата натрия сводится к пассивации поверхности металла кислородом. Гетерогенное взаимодействие кислорода с поверхностными атомами железа приводит к образованию тонкой "самозалечивающейся" пленки гематита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Роль фосфата сводится к "залечиванию" всяких дефектов, имеющих в пленке на ранней стадии ее формирования при помощи плохорастворимого фосфата железа.

Авторы [197] изучали гетерогенную реакцию между сталью и раствором фосфата цинка. Электрохимическими исследованиями, а также электронным сканированием стальной поверхности установлено, что присутствие фосфатного аниона стимулирует формирование компактного оксидного слоя, толщина которого зависит от растворимости фосфата цинка. При этом на катодных участках металлической поверхности образуется оксид цинка, уменьшая тем самым ток восстановления кислорода.

Ряд исследователей [222-223] полагают, что полифосфаты в отличие от монофосфатов являются катодными ингибиторами и их защитное действие сводится к осаждению стеклообразной пленки на локальных катодных участках поверхности металла, однако состав пленок не приводится. По мнению авторов [208] сами полифосфаты лишь стимулируют коррозию стали, а ингибирование вызывается продуктом их гидролиза - гидромONOфосфат-анионом, который, вступая во взаимодействие с солями кальция или железа приводит к образованию защитного слоя:

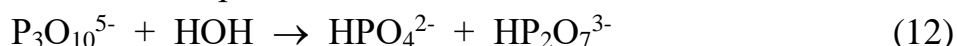


Однако, эти данные находятся в противоречии с целым рядом исследований [224-227]. В работе [222] показано, что в растворах, содержащих 2500 мг/л хлорида натрия, 100 мг/л гексаметафосфата и 60 мг/л

хлорида кальция на поверхности металла обнаруживается тонкая вязкая пленка белого или серого цвета, состав которой соответствует комплексному соединению $(\text{NaH})\text{FeCa}(\text{PO}_3)_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Рентгеноструктурный анализ определил аморфный характер пленки. Но на электронно-микроскопических снимках, наряду с составляющей аморфного характера обнаружен кристаллический компонент, соответствующий дифосфату железа.

В работе [228] показано, что снижение концентрации полифосфата в силикат-фосфатных ингибирующих композициях до значений менее 1,0 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ приводит к образованию на поверхности металла микрогальванических элементов, в которых роль катода играет участок поверхности, с сформированным плохо растворимым гидрофосфатом железа, что в конечном счете вызывает развитие локальной коррозии и ускорение коррозионных процессов в целом..

Исследованиями авторов [229] установлено, что механизм защитного действия определяется составом полимерного фосфата. Показано, что трифосфат натрия является анодным ингибитором и торможение коррозии обусловлено в основном торможением анодной реакции окисления металла за счет образования защитной железоксидной пленки, содержащей к тому же плохо растворимый гидромонафосфат железа - FeHPO_4 . Присутствие гидромонафосфатного аниона в растворе трифосфата объясняется его гидролизом, протекающим по реакции:



При гидролизе же полифосфатов с конца полифосфатной цепи отщепляется дигидромонафосфат-анион, образующий с катионом железа хорошо растворимую соль, что казалось бы, должно промотировать процесс растворения металла. Однако, в условиях сопряженной электрохимической реакции окисления-восстановления, дигидромонафосфат-ион взаимодействует с гидроксид-ионом, являющимся продуктом восстановления кислорода:

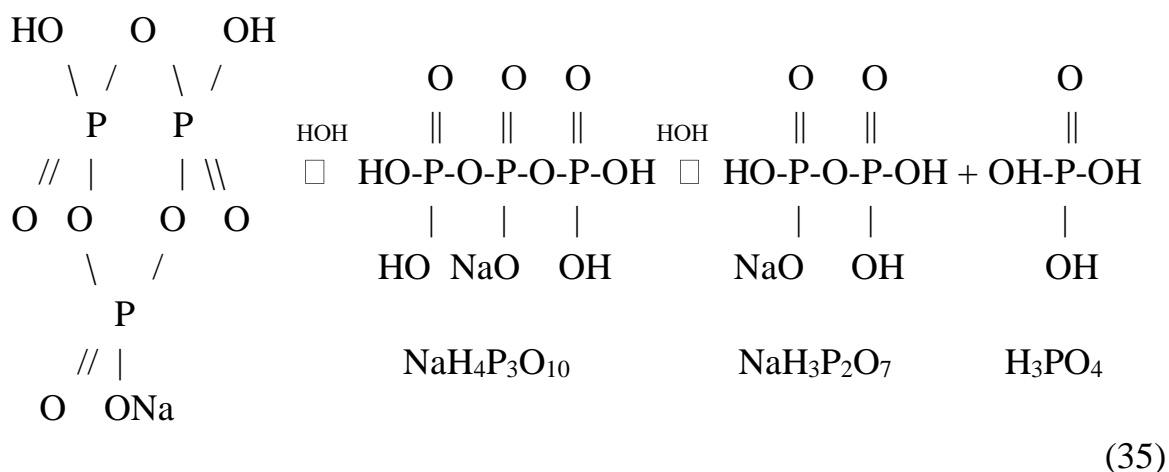


или в суммарном виде:



Накапливающийся HPO_4^{2-} - анион взаимодействует с катионом железа с образованием плохо растворимого гидромонафосфата железа, повышая защитные свойства оксидной пленки.

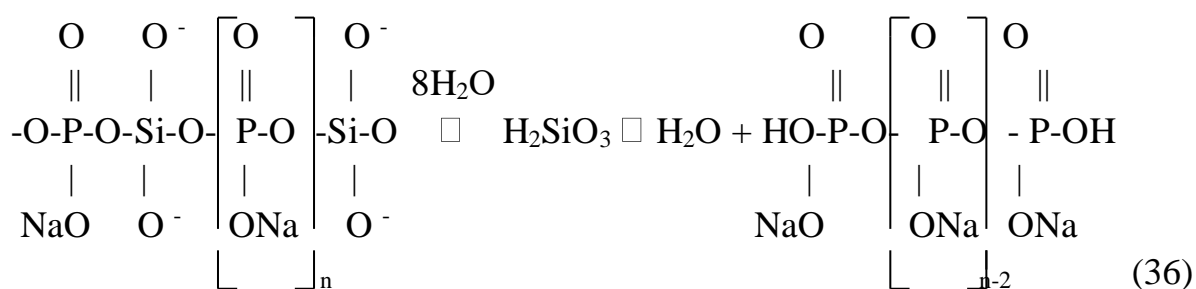
В растворах ультрафосфата натрия в результате гидролитического расщепления по точкам разветвления [182] присутствуют циклофосфаты и олигофосфаты. Дальнейший их гидролиз ведет к усложнению анионного состава водной фазы, при этом олигомеры гидролизуются по реакции (15), а циклотрифосфат по схеме:



Из-за сложности анионного состава раствора ультрафосфата трудно определить, какое соединение железа образуется на поверхности металла и тормозит реакцию перехода железа в раствор. При продолжительных испытаниях не удается обнаружить на металле защитной пленки – его поверхность остается чистой, в то время как раствор ультрафосфата после контакта со сталью окрашивается в желтый цвет. Вероятно, под действием анионов и, в первую очередь, таких как $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_9^-$, $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}^-$, обладающих сильными комплексообразующими свойствами [3], происходит растворение первоначально образующихся на поверхности соединений железа и перевод их в жидкую фазу, что способствует стимулированию коррозионных процессов и появлению окраски раствора.

В работе [230] было установлено, что в растворах силикофосфата натрия торможение коррозии достигается как за счет уменьшения скорости анодного, так и катодного процесса, что свидетельствует о смешанном защитном действии, обусловленном продуктами гидролиза силикополифосфата натрия.

В отличие от фосфатов в растворе силикополифосфата появляется кремниевая кислота, являющаяся ингибитором коррозии стали и обладающая высокой реакционной способностью по отношению к соединениям железа (II) и, прежде всего, к гидроксиду железа (II), являющимся первичным продуктом коррозии [162,231].



При взаимодействии кремниевой кислоты с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуются ферросиликаты сложного состава, являющиеся рентгеноаморфными.

Обобщая имеющиеся сведения можно сказать, что система «металл – раствор полифосфата» является многокомпонентной, наряду с молекулами полифосфатов в жидкой фазе присутствует и целый спектр продуктов их гидролиза, вплоть до монофосфата, каждый из которых может потенциально участвовать в различных реакциях, вследствие чего механизм ингибирования коррозии стали в водных средах полимерными фосфатами натрия определяется, в основном, их составом. При этом защитное действие осуществляется за счет рентгеноаморфных железокислых слоев, уплотненных монофосфатом железа, образование которого может происходить как в результате непосредственного взаимодействия первичных продуктов коррозии с монофосфатом, так и через стадию инициации катодной реакции восстановления растворенного кислорода