

4.1 Ингибирующие свойства модифицированных ультра- и полифосфатов кальция

Исследования коррозионной стойкости бескремниевых ультра- и полифосфатов кальция при 20°C в статических условиях показали, что практически при всех исследуемых концентрациях ультрафосфаты проявляют большее ингибирующее действие, чем линейные полифосфаты. При этом, минимальная скорость коррозии стали наблюдается в растворах ультрафосфата кальция с $R=0,90$ (рисунок 27). Улучшение ингибирующих свойств может быть связано с более низкой средней степенью полимеризации ультрафосфатов по сравнению с полифосфатами (глава 3).

Известно, что олигофосфаты обладают лучшими ингибирующими свойствами по сравнению с длинноцепочечными полифосфатами [26], а длина цепи фосфатных фрагментов в растворах ультрафосфатов падает со снижением R от 1,06 до 0,75. Некоторое повышение скорости коррозии стали в растворах ультрафосфатов с $R=0,75$ по сравнению с $R=0,90$, по-видимому, связано с тем, что содержание свободной фосфорной кислоты, выделившейся за счет гидролиза по точкам разветвления, в них в 3 раза выше, чем в растворах ультрафосфата с $R=0,90$ (глава 3). Это может привести к снижению pH раствора, особенно в порах коррозионных отложений и, тем самым ускорить коррозионные процессы.

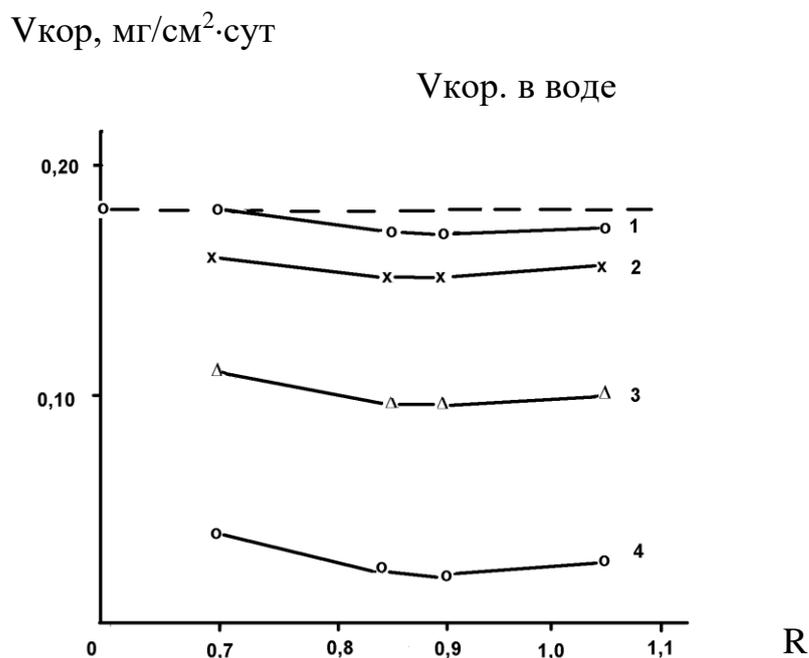


Рис. 27. Зависимость скорости коррозии стали от состава и концентрации конденсированных фосфатов кальция.

Концентрация фосфатов в растворах, мгP₂O₅/л: 1 – 5,0; 2 – 10,0;
3 – 25,0; 4 – 50,0

Введение оксида кремния в состав стекол снижает скорость коррозии стали для всех исследуемых концентраций и составов (таблица 10). При этом, наиболее четко влияние оксида кремния прослеживается в области малых концентраций – 2-10 мг P_2O_5 /л. Так, для бескремниевого ультрафосфата кальция с $R = 0,75$ при его концентрации в воде 2,0 и 5,0 мг P_2O_5 /л скорость коррозии стали практически остается такой же как и в воде без добавок, а защитный эффект при этом равен нулю.

Добавка же в воду силикофосфата кальция, синтезированного на основе ультрафосфата того же состава снижает скорость коррозии металла и обеспечивает защитный эффект 5,6; 11,1; 22,2% при концентрациях 2,0; 5,0 и 10,0 мг P_2O_5 /л соответственно.

Кроме того, из анализа полученных результатов следует, что ингибирующее действие растворов силикополифосфатов, синтезированных на основе ультрафосфатов в диапазоне составов $R = 0,75-0,90$, в меньшей степени зависит от соотношения $CaO : P_2O_5$, чем от количества SiO_2 в стекле.

Подобные зависимости являются следствием того, что средняя степень полимеризации ультрафосфатных стекол в растворе изменяется незначительно при переходе от $R = 0,90$ к $R = 0,75$ (таблица 20) и составляет 10-20 атомов фосфора в цепи.

Таблица 20. Ингибирующее действие поли- и силикополифосфатов кальция.
Время испытаний – 30 суток.

№ опыта	R= CaO P_2O_5	Содержание SiO_2 , мол.%		Концентрация P_2O_5 , мг/л	Скорость, мг/см ² · сут		Защитный эффект, Z %
		в стекле	в растворе		коррозии	солеобразования	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	H ₂ O (контроль)				0,180	0,170	0
2	0,75	0,0	0,0	2,0	0,180	0,23	0
3				5,0	0,180	0,17	0
4				10,0	0,162	0,14	11,1
5				25,0	0,110	0,11	38,9
6				50,0	0,035	0,04	80,6
7				0,75	2,0	1,8	2,0
8	5,0	0,160	0,13				11,1
9	10,0	0,140	0,13				22,2
10	25,0	0,090	0,10				50,0
11	50,0	0,020	0,03				88,9

12	0,75	5,0	3,7	2,0	0,160	0,17	11,1
13				5,0	0,155	0,12	13,9
14				10,0	0,115	0,10	36,1
15				25,0	0,085	0,06	52,8
16				50,0	0,020	0,02	88,9
17	0,75	10,0	7,2	2,0	0,155	0,15	13,9
18				5,0	0,145	0,12	19,4
19				10,0	0,120	0,07	33,3
20				25,0	0,082	0,07	54,4
21				50,0	0,020	0,02	88,9
22	0,75	15,0	8,5	2,0	0,155	0,12	13,9
23				5,0	0,152	0,12	15,6
24				10,0	0,148	0,06	17,8
25				25,0	0,080	0,06	55,6
26				50,0	0,021	0,04	88,3
27	0,86	0,0	0,0	2,0	0,180	0,19	0
28				5,0	0,175	0,14	2,8
29				10,0	0,160	0,14	11,1
30				25,0	0,100	0,09	44,4
31				50,0	0,025	0,10	86,1

продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8
32	0,86	2,0	1,5	2,0	0,170	0,21	5,6
33				5,0	0,160	0,10	11,1
34				10,0	0,138	0,07	23,3
35				25,0	0,090	0,06	50,0
36				50,0	0,020	0,06	88,9
37	0,86	5,0	3,2	2,0	0,160	0,19	11,1
38				5,0	0,160	0,14	11,1
39				10,0	0,120	0,14	33,3
40				25,0	0,090	0,11	50,00
41				50,0	0,020	0,10	88,9
42	0,86	10,0	6,0	2,0	0,150	0,15	16,7
43				5,0	0,140	0,10	22,2
44				10,0	0,125	0,10	30,5???
45				25,0	0,080	0,09	55,6
46				50,0	0,014	0,06	92,2
47	0,86	15,0	8,5	2,0	0,160	0,09	11,1
48				5,0	0,151	0,09	16,1

49				10,0	0,140	0,09	22,2
50				25,0	0,082	0,05	54,4
51				50,0	0,014	0,04	92,2
52	0,90	0,0	0,0	2,0	0,180	0,11	0,0
53				5,0	0,170	0,11	5,6
54				10,0	0,150	0,07	16,7
55				25,0	0,090	0,07	50,0
56				50,0	0,010	0,06	94,4
57	0,90	2,0	1,4	2,0	0,170	0,16	5,6
58				5,0	0,160	0,14	11,1
59				10,0	0,142	0,08	21,1
60				25,0	0,085	0,08	52,8
61				50,0	0,005	0,06	97,2
62	0,90	5,0	3,0	2,0	0,160	0,09	11,1
63				5,0	0,154	0,08	14,4
64				10,0	0,132	0,07	26,7
65				25,0	0,080	0,07	55,6
66				50,0	0,004	0,02	97,8
67	0,90	10,0	5,8	2,0	0,150	0,13	16,7
68				5,0	0,141	0,11	22,2
69				10,0	0,123	0,09	30,5

продолжение таблицы 20

70				25,0	0,080	0,07	55,6
71				50,0	0,004	0,01	97,8
72	0,90	15,0	8,4	2,0	0,160	0,07	11,1
73				5,0	0,150	0,06	16,7
74				10,0	0,138	0,05	23,3
75				25,0	0,078	0,04	56,7
76				50,0	0,004	0,03	97,8
77	1,06	0,0	0,0	2,0	0,180	0,25	0,0
78				5,0	0,180	0,10	0,0
79				10,0	0,160	0,05	11,1
80				25,0	0,100	0,04	44,4
81				50,0	0,028	0,03	84,4
82	1,06	2,0	0,9	2,0	0,180	0,14	0,0
83				5,0	0,175	0,10	2,8
84				10,0	0,160	0,04	11,1
85				25,0	0,090	0,02	50,0
86				50,0	0,025	0,04	86,1

87	1,06	5,0	2,1	2,0	0,170	0,19	5,6
88				5,0	0,165	0,16	8,3
89				10,0	0,160	0,08	11,1
90				25,0	0,085	0,06	52,8
91				50,0	0,020	0,05	88,9
92	1,06	10,0	4,3	2,0	0,160	0,18	11,1
93				5,0	0,150	0,10	16,7
94				10,0	0,141	0,06	22,2
95				25,0	0,080	0,08	55,6
96				50,0	0,020	0,03	88,9
97	1,06	15,0	6,2	2,0	0,150	0,17	16,7
98				5,0	0,140	0,10	22,2
99				10,0	0,125	0,10	30,5
100				25,0	0,090	0,07	55,6
101				50,0	0,020	0,04	88,9

При этом известно, что свойства конденсированных фосфатов заметно различаются лишь при переходе от моно- до олигоформ (8-10 атомов фосфора в цепи) и с дальнейшим ростом степени полимеризации остаются практически неизменными [3].

Данный факт является немаловажным при получении силикофосфатов кальция ультрафосфатного состава на основе техногенных отходов – шлаков циклонных печей, состав которых по результатам многолетних наблюдений [262] как раз колеблется в выше указанном диапазоне.

Так как в состав фосфатного сырья, помимо оксидов кальция, фосфора и кремния, входит небольшое количество оксидов алюминия и железа, которые в процессе кислотно-термической переработки могут войти в состав продукта, то интерес представляют исследования по определению степени влияния названных компонентов на скорость и характер коррозионных процессов, протекающих на поверхности металла в данных растворах.

С этой целью был проведен эксперимент, матрица планирования которого представлена в таблице 21.

В качестве факторов, влияющих на степень ингибирующего действия ультрафосфатов кальция, были выбраны: содержание SiO_2 в пределах 0-11,50 мас. %, Al_2O_3 – 0-5,50 мас. % и Fe_2O_3 – 0-2,50 мас. %. Область изменения независимых факторов соответствует средневзвешенному содержанию этих оксидов в шлаках, образующихся при сжигании фосфорных шламов в циклонных печах ОАО “Нодфос” (г.Тараз).

По данным таблицы 21 были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии (25): $b_1=16,67$; $b_2=33,33$; $b_3=72,22$; $b_{12}=33,32$; $b_{23}=59,30$; $b_{13}=24,46$;

$\gamma_{12} = -14,83$; $\gamma_{23} = -11,87$; $\gamma_{13} = -64,56$; $\delta_{12} = 44,53$; $\delta_{23} = -183,87$; $\delta_{13} = -839,39$;
 $b_{1123} = 976,24$; $b_{1223} = -839,39$; $b_{1233} = -136,85$.

Для всех контрольных точек значения t-отношения меньше табличного критерия Стьюдента, следовательно, уравнение регрессии адекватно описывает эксперимент. По данному уравнению регрессии были построены изолинии степени защитного действия синтезированных стекол (рисунок 28).

Из анализа полученных данных следует, что оптимальными, с точки зрения защиты металлов от коррозии, являются составы, прилегающие к стороне треугольника x_2x_3 при приблизительно одинаковом соотношении исходных компонентов.

С ростом содержания алюминия в данной системе ингибирующая способность синтезированных ультрафосфатов снижается в гораздо большей степени, чем при увеличении концентрации оксида железа. Однако преобладающее влияние на степень ингибирующего действия оказывает все же содержание оксида кремния в стекле, с увеличением которого растет и степень защиты. Но при этом, как показано выше (глава 3), увеличение содержания SiO_2 выше 10 мол. % нецелесообразно, так как в этом случае заметно растет степень гидролиза ультрафосфатов, что в водных средах с высоким содержанием солей жесткости может привести к снижению рабочих концентраций, а следовательно, и потери ингибирующего действия вследствие образования фосфатного шлама, который, к тому же, будет способствовать формированию на поверхности металла солевых отложений.

Таблица 21. Матрица планирования эксперимента, состава и степени ингибирующего действия синтезированных продуктов

Состав стекла, мас. %					Факторы в безразмерной системе координат			Степень ингибирующего действия, Z, %
CaO	P ₂ O ₅	Факторы в натуральном масштабе			x ₁	x ₂	x ₃	
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂				
15,60	78,90	5,50	0	0	1	0	0	16,67
21,40	76,10	0	2,50	0	0	1	0	33,33
21,20	67,30	0	0	11,50	0	0	1	72,22
18,50	77,50	2,75	1,25	0	½	½	0	33,33
18,25	73,25	2,75	0	5,75	½	0	½	50,56
21,25	71,75	0	1,25	5,75	0	½	½	67,60
17,08	75,05	4,12	0,75	0	¾	¼	0	27,78
20,16	76,60	1,37	1,87	0	¼	¾	0	38,89
17,16	75,85	4,12	0	2,87	¾	0	¼	22,22
19,90	70,18	1,37	0	8,55	¼	0	¾	62,10
21,40	73,86	0	1,87	2,87	0	¾	¼	44,40
21,28	70,00	0	0,62	8,55	0	¼	¾	66,11
18,42	75,34	2,75	0,62	2,87	½	¼	¼	50,00
20,00	74,51	1,37	1,25	2,87	¼	½	¼	44,44
19,76	72,50	1,37	0,62	5,75	¼	¼	½	59,90

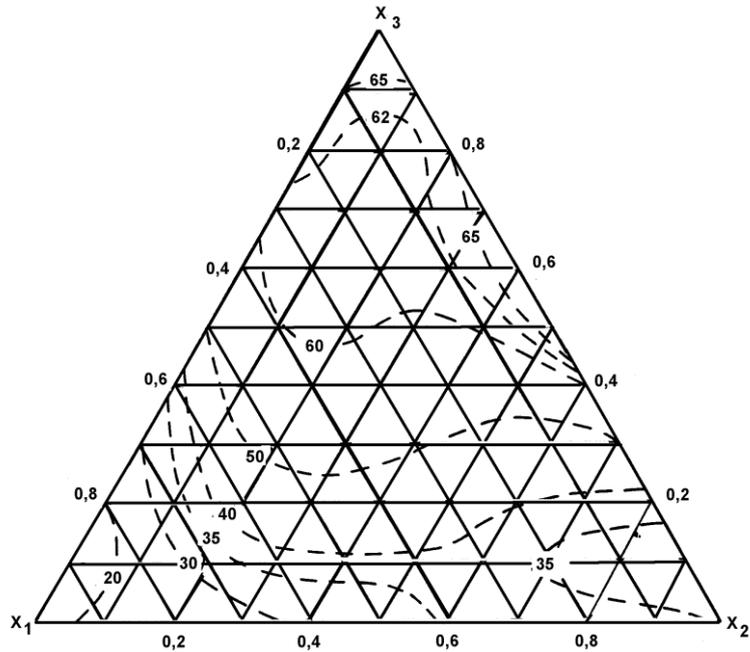


Рис. 28. Изолинии степени ингибирующего действия в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$: X_1 – система $0,5\text{CaO} - 0,1 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$; X_2 - система $0,70\text{CaO}-0,04 \text{Fe}_2\text{O}_3- \text{P}_2\text{O}_5$; X_3 - система $0,8\text{CaO}-0,4 \text{SiO}_2- \text{P}_2\text{O}_5$
Цифры у кривых отвечают значениям степени ингибирующего действия (Z)

Таким образом, область оптимальных составов модифицированных оксидом кремния ультрафосфатов кальция ограничивается по содержанию оксида кремния 8-10 мол.%, оксида алюминия – 0,2- 0,4 мол.%, оксида железа – 0,8-1,0 мол.%

Из существующих на сегодня точек зрения на механизм ингибирующего действия полимерных фосфатов наиболее вероятна на наш взгляд та, которая объясняет их защитный эффект образованием на поверхности трудно растворимых пленок. Как показали проведенные исследования, в растворах поли- и силикофосфатов кальция на поверхности металла в диапазоне концентраций 2-25 мг P_2O_5 /л образуется слой отложений.

При концентрациях 25 мг P_2O_5 /л и выше поверхность образцов покрыта тонкой пленкой, состав которой представлен сложной смесью оксидов и гидроксидов железа, фосфатами железа различной степени замещенности, полимерными фосфатами и силикофосфатами (для растворов силикополифосфатов), присутствующих в растворе катионов (таблица 22).

Таблица 22. Химический состав отложений, образовавшихся на поверхности стальных образцов в растворах конденсированных фосфатов и силикофосфатов кальция. Концентрация ингибитора – 25 мгP₂O₅/л.

№ опыта	R= CaO P ₂ O ₅	Содержание SiO ₂ в стекле, мол.%	Содержание в пересчете на оксиды компонентов мас. %				Потери при прокаливании, мас.%
			P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	
1	0,86	0	4,67	0	58,60	10,80	25,85
2	0,86	8,67	4,58	9,84	48,70	9,14	27,70
3	1,06	0	4,69	0	62,30	6,80	26,13
4	1,06	7,89	4,23	9,55	51,90	7,23	27,06

ИК-спектры пленок (рисунок 29), образующихся на поверхности металла в растворах поли- и силикополифосфатов кальция с R=0,86 и R=1,06 имеют интенсивные полосы поглощения в области 1140 см⁻¹, соответствующей валентным асимметричным колебаниям концевых групп PO₃, и 1630-1640 см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям OH-групп воды. Плечи в области 730 и 940 см⁻¹ соответствуют валентным симметричным и асимметричным колебаниям P-O-P связей.

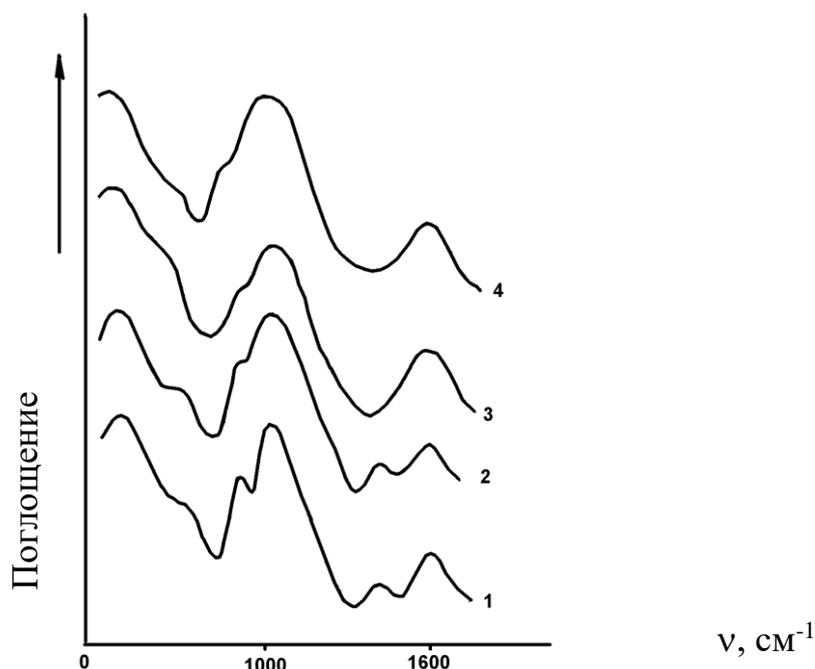


Рис. 29. ИК-спектры коррозионных отложений, сформированных в растворах конденсированных фосфатов и силикофосфатов кальция.

Состав фосфата: 1 – 0,86 CaO·P₂O₅; 2 – 0,86CaO·P₂O₅·SiO₂;
3 – 1,06CaO·P₂O₅; 4 - 1,06CaO·P₂O₅·SiO₂

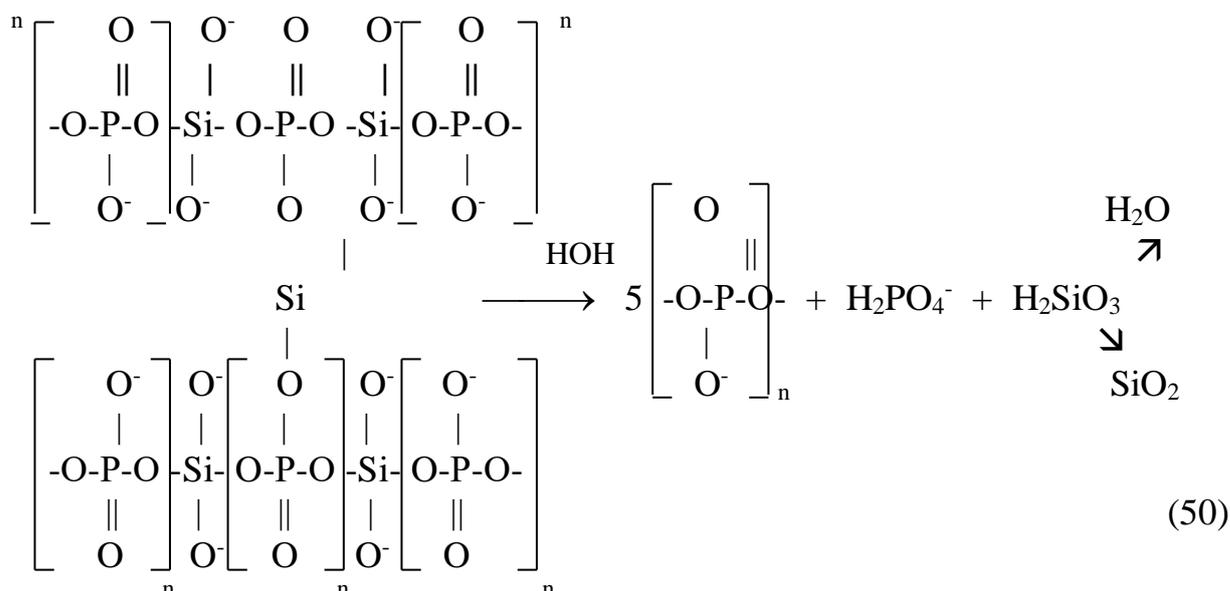
Следует отметить, что при введении оксида кремния в количестве 15 мол. % (рисунок 29, кривые 2 и 4) происходит гипохромное расширение полосы в области 1140 см^{-1} , что свидетельствует о наличии Si-O-Si связи, так как полосы характеристичные колебаниям концевых групп PO_3 и ассиметричных валентных колебаний связей Si-O-Si (максимум – 1080 см^{-1}) находятся в одной области и налагаются друг на друга.

Кроме того, согласно ИК-спектроскопическим исследованиям отложений с поверхности металла в растворах ультрафосфатов кальция наряду с полосами поглощений, характеристичных для поли- и монофосфатов, появляется полоса в области 1430 см^{-1} , характеристичная для кальцита.

Интенсивности полос в ИК-спектрах пленок, полученных в результате антикоррозионной обработки воды как ультрафосфатами ($R=0,86$), так и полифосфатами ($R=1,06$) практически не меняются, что свидетельствует о близком механизме их ингибирующего действия (рисунок 29, кривые 1 и 3).

Исходя из химического состава пленок и анализа их ИК-спектров, можно предложить следующие уравнения реакций, описывающих процесс ингибирования поверхности металлов растворами ультрафосфатов, модифицированных оксидом кремния.

Растворение ультрафосфатов, как и полифосфатов, сопровождается гидролитическим расщеплением, в результате которого в растворе появляются монофосфат-ионы, кремниевая кислота и фрагменты полифосфатных цепей (50):

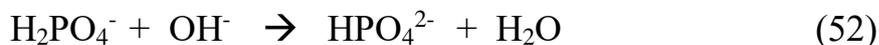


Дигидромонофосфат-ионы, вступая во взаимодействие с катионами железа и кальция, образуют хорошо растворимые соли этих металлов, ускоряя тем самым анодную реакцию растворения металла. Так как коррозионные процессы характеризуются сопряженными реакциями окисления-

восстановления, то одновременно увеличивается скорость катодной реакции восстановления растворенного в воде кислорода:



Образующийся гидроксид-ион взаимодействует с дигидромонофосфат-ионом, способствуя тем самым образованию плохорастворимых гидромонофосфатов железа и кальция:



Согласно теории коррозии [135,137] поверхность технически чистых металлов, а также сплавов структурно и термодинамически неоднородна, поскольку первые всегда загрязнены примесями, а последние содержат легирующие добавки. Вследствие этого коррозия любого металлического материала происходит с неравновесным состоянием поверхности, обуславливающим неоднородность и дефекты структуры защитных пленок, формирующихся на поверхности материала.

Исходя из этого, образование FeHPO_4 возможно как непосредственно на поверхности металла при протекании электрохимической реакции на дефектных участках металла, не покрытых защитной гидроксидной пленкой, так и в результате сорбции гидрофосфатного аниона из объема раствора активными центрами структурно несовершенных участков защитной пленки $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В результате происходит «залечивание» дефектных участков защитного слоя гидроксида железа (II).

Образующаяся при гидролизе силикофосфатов кремниевая кислота обладает повышенной реакционной способностью по отношению к соединениям двухвалентного железа, образуя плохорастворимые ферросиликаты. Детальные исследования ингибирующего действия кремниевой кислоты и силикатов, проведенные под руководством А.П.Акользина [162,231] показали, что защитные свойства этих соединений проявляются лишь в том случае, когда защищаемый металл находится в активно-пассивном состоянии, то есть для их проявления нужно одновременное протекание процесса коррозии и реакции между появляющимися продуктами коррозии – соединениями железа FeO и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - с силикат-ионами. При этом было установлено, что вначале происходит физическая сорбция силикатов, независимо от их состава, на соединениях железа как на сорбентах, а далее протекают топохимические реакции между адсорбированными молекулами кремниевой кислоты или силикат-ионами и оксидами и гидроксидами железа (II). В первом приближении это взаимодействие можно представить следующей схемой:



Таким образом, учитывая вышеизложенное, можно предположить, что образующаяся при гидролизе силикофосфатов кремниевая кислота

осаждается на дефектных анодных участках пленки первичных продуктов коррозии - FeO и Fe(OH)₂ и устраняет эти дефекты, “залечивает” их, за счет образования ферросиликатов, что, наряду с образованием плохо растворимых гидрофосфатов, повышает защитное действие синтезированных ультрафосфатов. Совместно с гидромонифосфатами и силикатами железа и кальция, очевидно, происходит соосаждение незначительного количества олигофосфатов этих элементов. Об этом свидетельствуют как данные химического анализа, так и наличие характеристичных для Р-О-Р связей полос поглощения в ИК-спектрах отложений.

Предложенная гипотеза механизма образования защитных пленок подтверждается данными электрохимических измерений (рисунок 30), из которых следует, что процесс коррозии в растворах бескремниевое ультрафосфата кальция (R=0,86) контролируется, в основном, катодной реакцией: смещение потенциала в катодную область составляет порядка 150 мВ, кроме того, резко меняется наклон катодной ветви. В растворах же силикофосфата кальция (R=0,86; SiO₂ 8,67 мол %) наблюдается смешанный контроль, причем, с увеличением концентрации раствора увеличивается доля анодного процесса (рисунок 30).

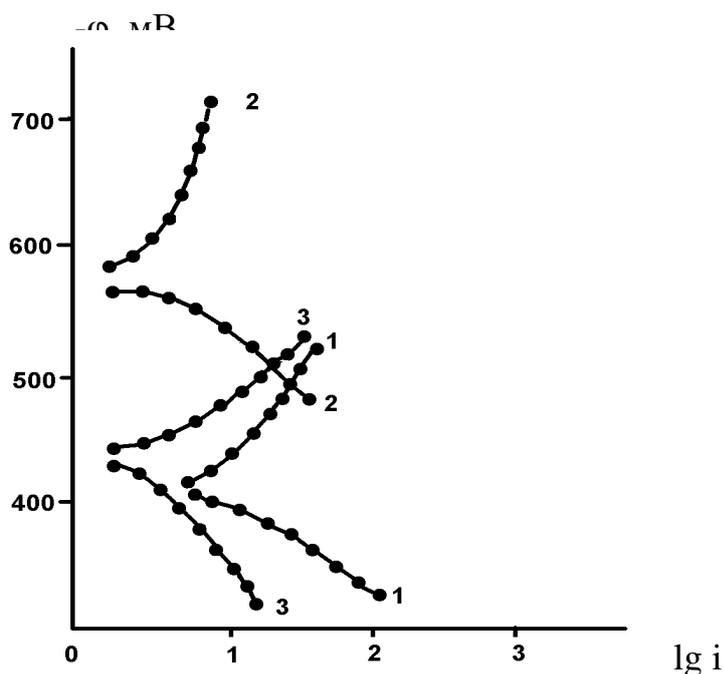


Рис. 30. Катодные (1-4) и анодные (1'-4') поляризационные кривые для стали в растворах ультра- и силикополифосфатов кальция (R=0,86) при 25°C:

1 - вода без добавок ингибитора; 2 - бескремниевый ультрафосфат кальция, C=10,0 мг P₂O₅/л ; 3 - силикофосфат кальция, 10 мол. % SiO₂, C=10,0 мг P₂O₅/л; 4 – силикофосфат кальция, 10 мол. % SiO₂, C=25,0 мг P₂O₅/л

Исследования ингибирующего действия ультрафосфатов кальция ($R=0,86$), модифицированных оксидом натрия и силикофосфатов, синтезированных на их основе (таблица 23) показали, что введение оксида натрия в состав стекла приводит к потере ингибирующей способности в области концентраций $2,0-10,0$ мг P_2O_5 /л, причем увеличение содержания Na_2O повышает скорость коррозии. Одновременное присутствие в стекле оксидов натрия и кремния (при соотношении $Na_2O:CaO=0,2:1$) повышает защитную способность силикофосфатов кальция-натрия по сравнению с бескремниевыми смещанными фосфатами, хотя степень ингибирующего действия для вышеуказанного диапазона концентраций все же остается ниже, чем для силикофосфатов кальция при том же содержании оксида кремния.

Исследование ингибирующих свойств конденсированных фосфатов и силикофосфатов кальция в растворах с повышенным ($1000-2000$ мг/л) солесодержанием – модельный раствор сульфата натрия на алматинской водопроводной воде показало, что в данном случае происходит либо помутнение растворов, либо (с увеличением концентрации фосфата) выпадение осадка, который по данным РФА представлен в основном сульфатом кальция. Поскольку ухудшение качества воды за счет осадкообразования недопустимо в тепловодоснабжении, то применение кальциевых силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов возможно лишь в водах с содержанием сульфат-ионов менее 200 мг/л.