

4.2 Ингибирующие свойства модифицированных полифосфатов цинка

Исследование ингибирующих свойств полимерных фосфатов цинка, цинка-натрия и силикополифосфатов цинка проводили как и для кальциевых фосфатов при 20°C в статических условиях гравиметрическим методом [254]. В качестве коррозионной среды использовали алматинскую водопроводную воду с солесодержанием < 500 мг/л и раствор сульфата натрия (1000 мг/л), приготовленный на этой воде. Полученные результаты представлены на рисунках 31-32 и в таблице 24.

Как следует из полученных данных в воде с солесодержанием < 500 мг/л добавка полифосфатов цинка и цинка-натрия в малых количествах промотирует скорость коррозии металла (рисунок 31). Так, для полифосфата цинка увеличение скорости коррозии по сравнению с контрольным образцом в 1,09 раз наблюдается при его концентрации в воде 2 мг P₂O₅/л. Дальнейшее увеличение концентрации полифосфата цинка оказывает ингибирующее действие.

Введение оксида натрия в состав фосфата увеличивает область концентраций, повышающих скорость коррозии металла.

Таблица 23. Зависимость скорости коррозии стальных образцов в воде с солесодержанием <500 мг/л от концентрации и состава ингибиторов, синтезированных в системе CaO- Na₂O-P₂O₅-SiO₂ (R=0,86).

$$S_{\text{обр}} = 14,7 \text{ см}^2, \tau = 21 \text{ сутки}$$

№ образца	Состав фосфата		Концентрация, мгP ₂ O ₅ /л	Потеря массы образца, мг	Масса отложений на поверхности, мг	Скорость коррозии, мг/см ² ·сут	Степень защитного действия, %
	соотношение Na ₂ O: CaO	содержание SiO ₂ , мол.%					
1.	0,2:1	0,0	2,0	56,2	58,2	0,182	0,0
2.			5,0	54,9	43,7	0,178	1,1
3.			10,0	49,4	43,2	0,160	11,1
4.			20,0	35,2	27,8	0,114	36,7
5.			50,0	9,3	25,4	0,030	83,3
6.	1:1	0,0	2,0	57,1	73,9	0,185	0,0
7.			5,0	55,6	60,2	0,180	0,0
8.			10,0	51,9	53,7	0,168	6,7
9.			20,0	37,4	21,8	0,121	32,8
10.			50,0	9,9	17,3	0,032	82,2

11	1,5:1	0,0	2,0	58,3	84,5	0,189	0,0
12			5,0	60,2	69,8	0,195	0,0
13			10,0	56,5	57,3	0,183	0,0
14			20,0	39,5	18,9	0,128	28,9
15			50,0	10,8	7,1	0,035	80,6
16	2,5:1	0,0	2,0	61,1	95,2	0,198	0,0
17			5,0	63,3	61,4	0,205	0,0
18			10,0	57,4	42,3	0,186	0,0
19			20,0	40,4	20,5	0,131	27,2
20			50,0	10,8	2,7	0,035	80,6
21	0,2:1	5,0	2,0	52,5	58,6	0,170	5,6
22			5,0	50,0	45,2	0,162	10,0
23			10,0	41,4	30,9	0,134	25,6
24			20,0	32,4	24,0	0,105	41,7
25			50,0	7,1	18,5	0,023	87,2
26	0,2:1	10,0	2,0	49,7	54,1	0,161	10,5
27			5,0	43,9	45,0	0,142	21,1
28			10,0	38,1	31,2	0,123	31,7
29			20,0	27,3	22,7	0,088	51,1
30			50,0	6,3	16,1	0,020	88,9
31	Вода, контроль			55,5	52,5	0,180	0,0

$V_{кор}$, мг/см²·сут

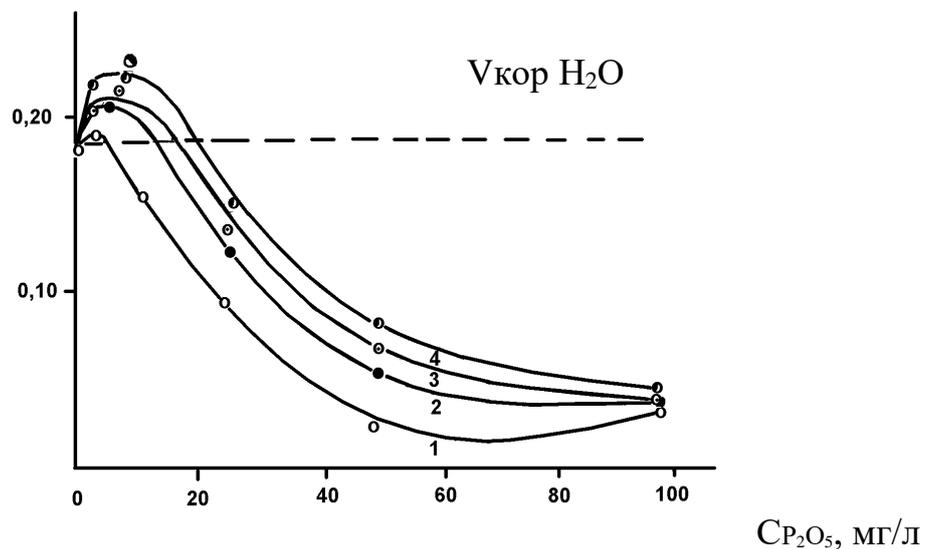


Рис. 31. Скорость коррозии стали в растворах полифосфатов цинка-натрия. Состав фосфата: 1 – $Zn(PO_3)_2$; 2 – $(Na_2O, ZnO)(PO_3)_3$; 3 – $(4 Na_2O, ZnO) (PO_3)_3$; 4 – $(8 Na_2O, ZnO) (PO_3)_3$

$V_{кор}$, мг/см²·сут

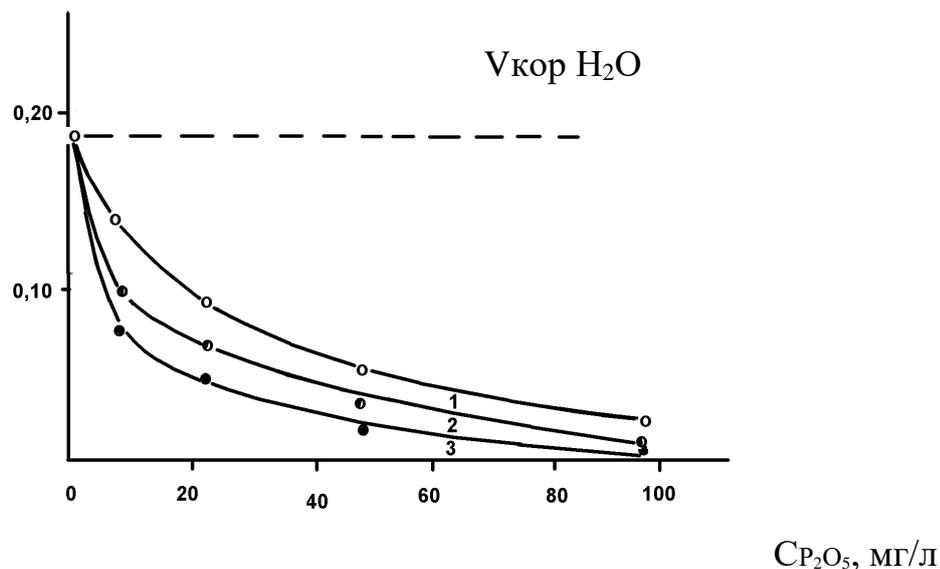


Рис. 32. Скорость коррозии стали в растворах силикополифосфатов цинка (1-2) и цинка-натрия эвтектического состав (3).
Содержание оксида кремния в фосфате (мол.%): 1- 5,0; 2 – 10,0; 3 – 10,0

Таблица 24 - Ингибирующее действие силикополифосфатов цинка-натрия в воде с повышенным содержанием сульфат-ионов

№ опыта	Состав фосфата, мол.%				Концентрация в растворе, мг P ₂ O ₅ /л	Скорость коррозии стали, мг/см ² ·сут	Степень защитного действия, Z, %
	ZnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂			
1	47,5	0,0	47,5	5,0	2,0	0,310	3,0
					5,0	0,297	6,7
					10,0	0,233	27,3
					25,0	0,148	53,6
					50,0	0,090	71,8
					100,0	0,047	85,4
2	45,0	0,0	45,0	10,0	2,0	0,286	10,7
					5,0	0,250	21,8
					10,0	0,169	47,2
					25,0	0,101	68,4
					50,0	0,058	81,8
					100,0	0,023	92,7

3	11,0	36,5	47,5	5,0	2,0	0,281	12,1
					5,0	0,241	24,7
					10,0	0,165	48,3
					25,0	0,091	71,5
					50,0	0,052	83,7
					100,0	0,022	93,1
4	10,0	35,0	45,0	10,0	2,0	0,251	21,7
					5,0	0,181	43,5
					10,0	0,124	61,4
					25,0	0,060	81,3
					50,0	0,014	95,9
					100,0	0,003	99,1
Вода с содержанием Na_2SO_4 1 г/л (контроль)						0,320	0,0

Для полифосфатов цинка-натрия с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}$ равным 1:1 и 4:1, область концентраций, ускоряющая коррозию, ограничена пределами 10-13 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$.

При этом максимальное увеличение скорости коррозии по сравнению с контрольным образцом наблюдается в 1,15 раз. Для полифосфата цинка-натрия с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}$ равным 8:1 область прототирования коррозии увеличивается до 15 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ с превышением скорости коррозии в 1,18 раз (рисунок 31). Увеличение концентрации смешанных фосфатов тормозит скорость коррозии металла, которая при содержании 100 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ составляет 0,17-0,20 мг/см²·сут, что соответствует степени защитного действия 86,4, 84,5 и 81,8% для полифосфатов цинка-натрия с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}$ равным 1:1, 4:1 и 8:1 соответственно.

Введение оксида кремния в состав цинковых полифосфатов существенно повышает их ингибирующие свойства. Так защитный эффект наблюдается уже в области концентраций (2 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$) и составляет 7,2 и 21,8%, возрастая по мере увеличения содержания SiO_2 в составе стекла – 5 и 10 мол.% соответственно (рисунок 32, кривые 1 и 2). Наибольшее торможение скорости коррозии наблюдается в растворах силикополифосфата цинка-натрия с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2=3,35:1:4,35:0,45$, синтезированного на основе эвтектического состава (рисунок 32, кривая 3). Так, при концентрации 2 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ скорость коррозии составляет 0,128 мг/см²·сут, что в 1,4 раза ниже, чем скорость коррозии металла в воде без добавок. При концентрации данного силикополифосфата в растворе 10,25 и 50 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ скорость коррозии снижается до 0,058, 0,029 и 0,005 мг/см²·сут, что обеспечивает степень защиты 47,2, 75,6 и 95,5% соответственно.

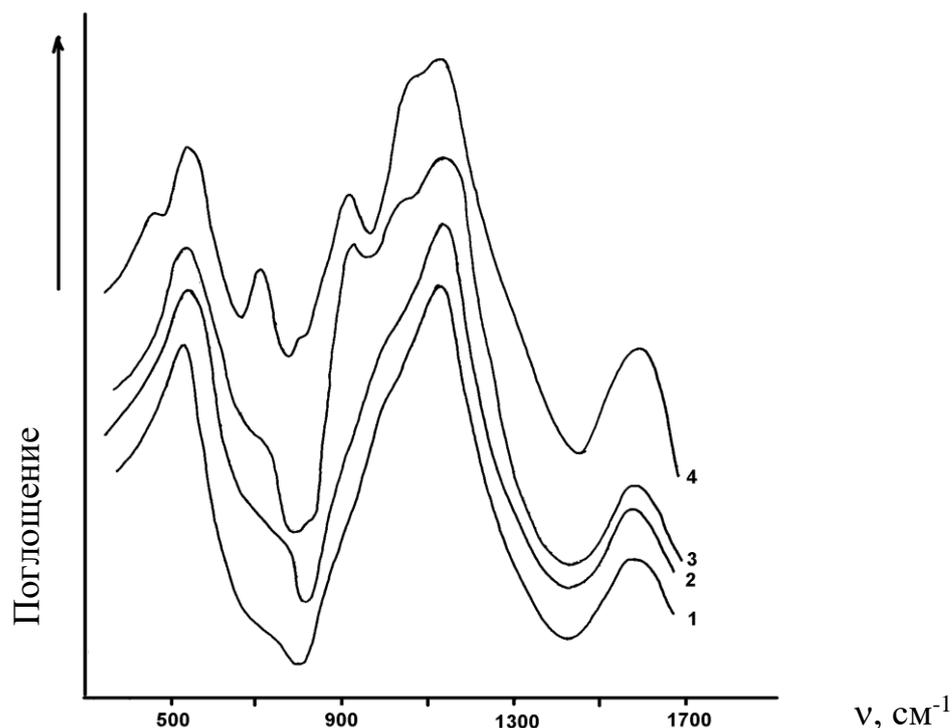


Рис. 33. ИК-спектры защитных пленок, сформировавшихся на стальных образцах в растворах поли- и силикополифосфатов цинка, приготовленных на воде с солесодержанием < 500 мг/л: 1 – $Zn(PO_3)_2$; 2 – $NaZn(PO_3)_3$; 3 – $ZnO-P_2O_5-SiO_2$, 5 мол.%; 4 - $ZnO-P_2O_5-SiO_2$, 15 мол.%

Аналогичная картина наблюдается и в водах с повышенным содержанием сульфат-ионов (таблица 24).

При этом, наибольшее снижение скорости коррозии наблюдается в растворах силикополифосфата, синтезированного на основе эвтектического состава – образец № 11. Так, при концентрации данного стекла в воде 2,0 мг P_2O_5 /л скорость коррозии стального образца составляет 0,251 мг/см²·сут, что в 1,27 раз меньше, чем скорость коррозии металла в воде без добавок. При концентрации данного стекла в растворе 10,0; 25,0 и 50,0 мг P_2O_5 /л скорость коррозии снижается до 0,124; 0,060 и 0,014 мг/см²·сут, что обеспечивает степень защиты 61,4; 81,3 и 95,5% соответственно (таблица 24). При концентрации 100,0 мг P_2O_5 /л наблюдается практически полное торможение коррозии металла, а на его поверхности образуется тонкая равномерная защитная пленка, состоящая, по данным ИК-спектроскопического анализа, из моно- и дифосфатов железа и цинка, а также ферросиликатов.

Механизм ингибирующего действия синтезированных стекол, на наш взгляд, можно представить следующим образом.

Силикополифосфаты, как уже было сказано выше, в водной среде с солесодержанием < 500 мг/л подвергаются гидролитическому расщеплению,

которое вначале идет по Si-O-P -связям с образованием кремниевой кислоты и олигофосфатов (50). Кремниевая кислота является ингибитором коррозии стали и обладает высокой реакционной способностью по отношению к соединениям железа (II) и, прежде всего к $\text{Fe}(\text{OH})_2$, являющемуся первичным продуктом окисления металла. Вступая во взаимодействие с продуктами окисления железа, кремниевая кислота образует на его поверхности ферросиликаты сложного состава, которые, как было рассмотрено выше для силикофосфатов кальция, наряду с гидрофосфатом железа «залечивают» дефектные участки защитного слоя соединений железа (II). В результате образуется качественно новый защитный слой, который препятствует доступу кислорода к поверхности металла и, тем самым, тормозит процесс коррозии.

Данная гипотеза механизма защитного действия подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа защитных слоев (рисунок 33).

Так, ИК-спектр защитной пленки, сформировавшейся на поверхности металла в растворе полифосфата цинка (рисунок 33, кривая 1) содержит интенсивную полосу поглощения в области 1130 см^{-1} , характеристичную ассиметричным валентным колебаниям концевых групп PO_3 , свидетельствующую о присутствии гидрофосфата железа или цинка (рисунок 33, кривая 1).

Пленки, образующиеся на поверхности металла в растворах смешанных полифосфатов цинка-натрия, помимо этой полосы содержат плечи в области 730 и 920 см^{-1} , характеристичные валентным симметричным и ассиметричным колебаниям связи P-O-P и свидетельствующие о присутствии в пленке полифосфатов. Следует отметить, что интенсивность этих полос возрастает с увеличением содержания оксида натрия в полифосфате, что говорит о росте содержания полимерных форм фосфатов в отложениях, образующихся на поверхности металла (рисунок 33, кривая 2).

На ИК-спектрах защитных слоев сформировавшихся на поверхности стали в растворах силикополифосфатов цинка, наблюдается гипохромное расширение полосы в области $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$, и появляется плечо в области 800 см^{-1} , что свидетельствует о наличии Si-O-Si связи, то есть возможном присутствии ферросиликатов в защитном слое (рисунок 33, кривые 3 и 4).

Несколько иная картина наблюдается при формировании защитных слоев в растворах силикополифосфатов цинка, а также смешанных фосфатов цинка-натрия, в воде с повышенным содержанием сульфат-ионов. Так, на ИК-спектрах отложений в данном случае наряду с полосами поглощения монофосфатов и ферросиликатов, проявляются полосы и плечи, соответствующие валентным колебаниям дифосфатного аниона (рисунок 34).

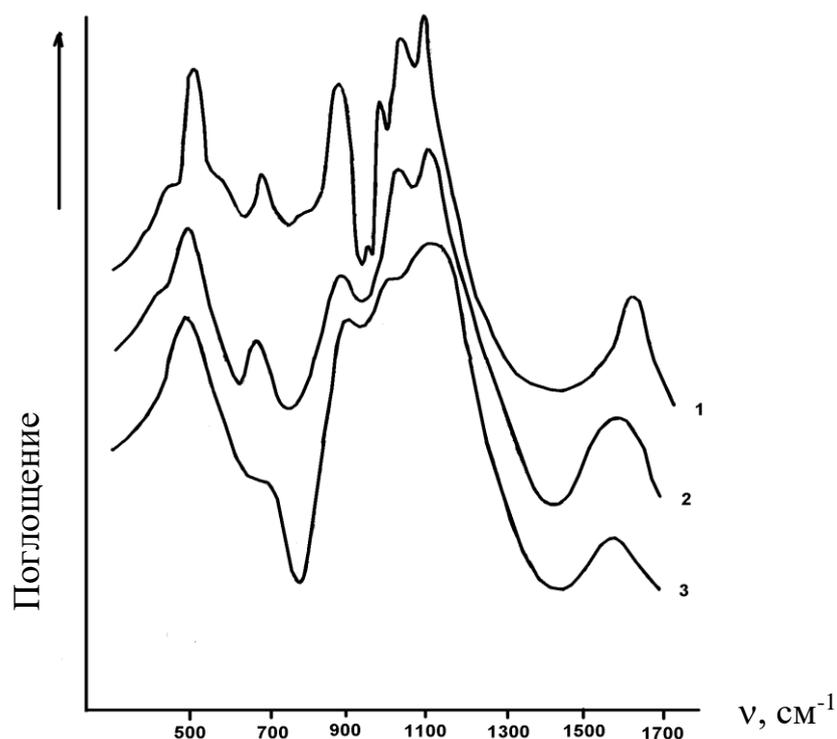


Рис. 34. ИК-спектры защитных пленок, сформировавшихся на стальных образцах в растворах поли- и силикополифосфатов цинка, приготовленных на воде с повышенным содержанием сульфат-ионов (1000 мг/л): 1 – $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$; 2 – $NaZn(PO_3)_3 - 0,10 SiO_2$; 3 – $NaZn(PO_3)_3$

Появление дифосфата в растворе очевидно связано с изменением механизма гидролиза полифосфатов в присутствии сульфат-ионов.

Исследования процесса гидролитического расщепления силикополифосфатов цинка в растворе сульфата натрия показали [217], что с увеличением содержания диоксида кремния в фосфате в присутствии сульфат-ионов образуются белые порошкообразные осадки, ИК-спектры которых показаны на рисунке 35. Характеристические полосы в спектрах: 750; 935; 1055; 1140; 1415 cm^{-1} полностью соответствуют дифосфату цинка $Zn_2P_2O_7$. Методами аналитического контроля в то же время установлено, что концентрация монофосфатного аниона в растворе не превышает 1 отн.% за 180 минут испытаний, и лишь затем начинает увеличиваться и достигает за 420 минут 4,2; 6,7 и 11 отн.% при содержании SiO_2 в стекле 5,0; 10,0 и 15,0 мол.% соответственно.

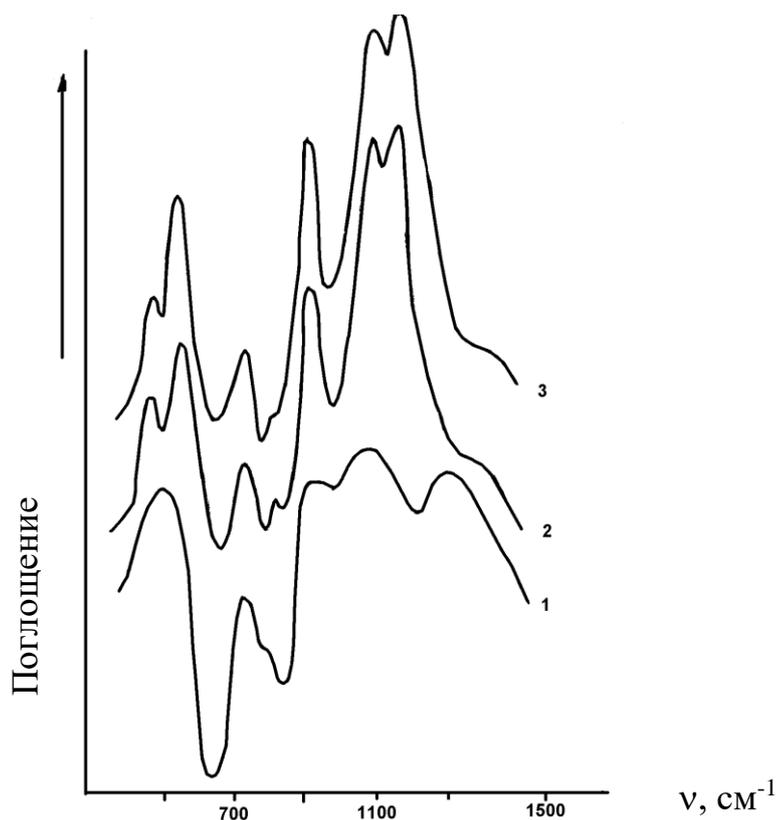
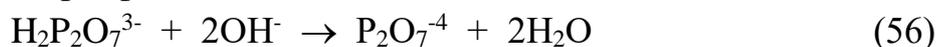


Рис. 35. ИК-спектры силикополифосфата цинка (1) и продуктов его гидролиза в воде с повышенным содержанием сульфат-ионов. Концентрация SO_4^{2-} – ионов (мг/л): 2 – 1000; 3 – 1500.

В итоге процесс гидролитического расщепления полифосфатного аниона в присутствии сульфат-ионов можно представить следующей реакцией:



В условиях коррозионных испытаний, образующийся гидроксид-ион взаимодействует с кислым дифосфатным анионом, образуя плохо растворимый средний фосфат цинка:



Подтверждением предложенного механизма гидролиза являются результаты анализа спектров ЯМР ^{31}P водных растворов исследуемых силикополифосфатов цинка-натрия, свидетельствующие о том, что в начальный период молекулярный состав образцов представлен в основном олигофосфатами, а также небольшими количествами дифосфата и монофосфата (рисунок 36).

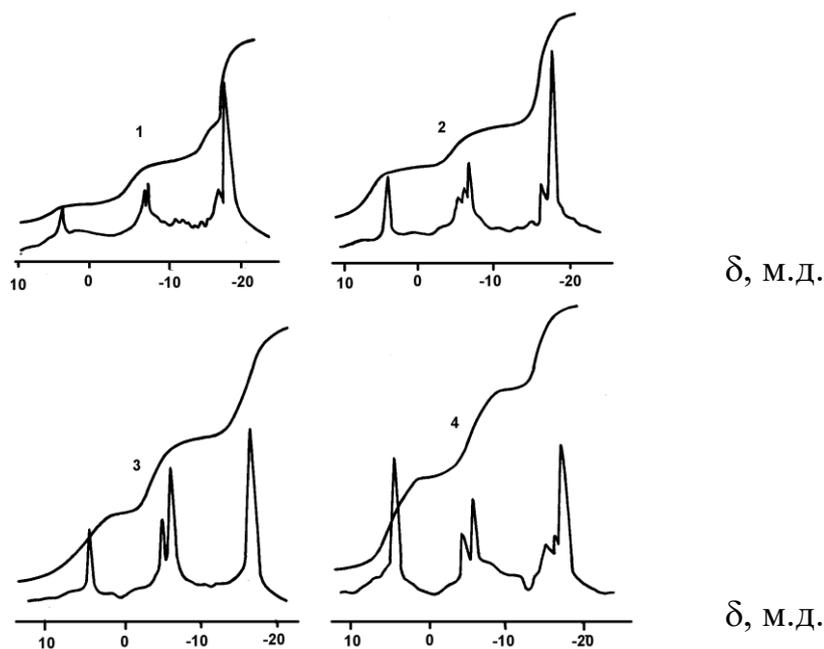


Рис. 36. Спектры ЯМР ^{31}P водных растворов силикополифосфатов цинка – натрия при концентрации сульфата натрия 1000 мг/л. Время гидролиза, минут : 1 - 30; 2- 120; 3 - 180; 4 – 420

При этом, спектры ЯМР представлены тремя основными группами полос, из которых пик с химическим сдвигом 4-6 м.д. отвечает резонансу монофосфатного аниона. Дублеты с химическими сдвигами в области -4 м.д. характерны для резонанса концевых групп полифосфатной цепи. В этой же области располагается резонансный пик дифосфатного аниона. Мультиплеты с химсдвигами в области от -16 до -21 м.д. относятся к резонансам срединных групп полифосфатных цепочек. Несимметричность дублета резонанса концевых групп однозначно свидетельствует о наличии дифосфат-иона, синглетный пик которого расположен, как указано выше, в области химического сдвига концевых групп полифосфатов. С увеличением длительности процесса концентрация низкомолекулярных продуктов гидролиза возрастает.

Таким образом, данные ЯМР ^{31}P , ИК-спектроскопии и химического анализа свидетельствуют, что в начальный период времени в присутствии сульфат-ионов превалирует процесс разрыва фосфатной цепи с образованием олиго- и дифосфатных фрагментов.

Затем образовавшиеся олигофосфатные фрагменты гидролизуются по обычному механизму с отрывом монофосфатного катиона с конца цепи. Одновременно начинается и расщепление дифосфатного аниона с образованием двух изолированных тетраэдров H_2PO_4^- и концентрация

монофосфатных анионов в растворе возрастает. С повышением концентрации SiO_2 в фосфате, его средняя степень полимеризации снижается и становится сопоставимой с длиной цепи дифосфатного аниона, что ведет к ускорению процесса гидролиза и способствует образованию плохо растворимого дифосфата цинка.

Подобные схемы гидролиза описаны в работе [25], авторы которой исследовали процессы растворения и гидролитического расщепления полимерных фосфатов в сульфатных и карбонатных водных растворах.

Учитывая все вышеизложенное, можно предложить следующий механизм ингибирующего действия силикополифосфатов цинка и цинка-натрия в воде с повышенным содержанием сульфат-ионов. Гидролиз силикополифосфатов в сульфатсодержащих водных средах ведет к образованию, наряду с монофосфатами и дифосфатов, которые совместно с кремниевой кислотой образуют на поверхности металла плохо растворимые моно- и дифосфаты железа и цинка и ферросиликаты, повышая тем самым ингибирующее действие данных соединений.