

4.3 Ингибирующие свойства модифицированных полифосфатов марганца

Исследование ингибирующих свойств полимерных фосфатов марганца, марганца-натрия и силикополифосфатов марганца проводили по стандартной методике, как и для вышеописанных фосфатов при 20°C в статических условиях гравиметрическим методом. 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 в таблицах 25-26.

Как следует из полученных данных, при низком содержании сульфат-ионов (общее солесодержание воды <500 мг/л) присутствие оксида кремния в составе фосфата повышает его ингибирующее действие, которое проявляется во всем исследуемом диапазоне – 2-100 мгP₂O₅/л. Так, степень защитного действия для силикополифосфата марганца, содержащего 5 мол.% уже при концентрации 2 мг P₂O₅/л составляет 9,9% (таблица 25), тогда как Mn(PO₃)₂ при этой же концентрации практически не влияет на скорость коррозии, а полифосфат натрия, взятый в качестве известного ингибитора коррозии металлов, наоборот, при этой концентрации увеличивает скорость коррозии нелегированной стали в 1,5 раза (таблица 26).

Таблица 25. Ингибирующее действие силикополифосфатов марганца .
Время испытаний 27 суток, S_{обр} = 10,6 см². Солесодержание <500 мг/л

№ опыта	Содержание SiO ₂ в фосфате, мол.%	Концентрация, мгP ₂ O ₅ /л	Потеря массы образца, мг	Масса отложений на поверхности, мг	Скорость коррозии, мг/см ² ·сут	Степень защитного действия, %
1	Вода без добавок, контроль	0,0	43,2	90,4	0,151	0,0
2	5,0	2,0	38,8	37,8	0,136	21,8
		5,0	31,1	33,7	0,109	37,1
		10,0	17,5	27,2	0,061	59,6
		20,0	12,2	20,3	0,043	71,5
		50,0	5,6	10,6	0,020	86,7
		100,0	0,8	6,8	0,003	98,0
3	10,0	2,0	35,5	45,9	0,124	17,9
		5,0	29,7	40,6	0,104	31,1

		10,0	13,5	25,76	0,047	68,9
		20,0	4,1	17,6	0,014	90,7
		50,0	0,7	8,1	0,002	98,7
		100,0	0,3	5,4	0,001	99,3
4	15,0	2,0	35,1	43,2	0,124	17,9
		5,0	25,7	32,2	0,090	40,4
		10,0	10,8	16,4	0,038	74,8
		20,0	4,3	13,6	0,015	90,1
		50,0	0,9	5,3,	0,003	98,0
		100,0	0,4	3,9	0,001	99,3

Увеличение содержания SiO_2 в стекле до 10-15 мол.% приводит к еще большему торможению скорости коррозии металла, особенно в диапазоне концентраций 10-50 мг P_2O_5 /л. Степень защитного действия при этом достигает величины 70-98 % (таблица 25). Увеличение содержания оксида натрия в полифосфате марганца приводит к прямо противоположному результату.

Таблица 26. Ингибирующее действие полифосфатов марганца и марганца-натрия. Время испытаний 27 суток, $S_{\text{обр}} = 10,6 \text{ см}^2$. Солесодержание <500 мг/л

№ опыта	Состав фосфата	Концентрация, мг P_2O_5 /л	Потеря массы образца, мг	Масса отложений на поверхности, мг	Скорость коррозии, мг/см ² ·сут	Степень защитного действия, %
1	Вода без добавок, контроль	0,0	43,2	90,4	0,151	0,0
2	$\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$	2,0	43,6	45,1	0,152	0,0
		5,0	34,4	39,2	0,120	20,5
		10,0	19,8	30,2	0,069	54,3
		50,0	14,4	8,7	0,050	66,9
		100,0	1,8	3,6	0,006	96,0
3	$\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ $\text{MnO}:\text{Na}_2\text{O} = 1:9$	2,0	45,5	64,5	0,159	0,0
		5,0	47,5	41,6	0,166	0,0
		10,0	34,6	37,7	0,121	19,8
		20,0	24,7	34,6	0,086	43,0
		50,0	16,7	14,2	0,058	61,6
		100,0	5,4	1,9	0,028	87,4
4	$\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$	2,0	43,4	66,6	0,151	0,0
		5,0	43,5	57,5	0,152	0,0

	MnO:Na ₂ O = 1:2	10,0 20,0 50,0 100,0	30,3 21,8 14,9 5,9	37,9 30,6 10,9 3,8	0,106 0,076 0,052 0,013	29,8 49,7 65,6 91,4
5	NaMn(PO ₃) ₃ MnO:Na ₂ O = 1:1	2,0 5,0 10,0 20,0 50,0 100,0	40,9 33,7 24,6 16,6 9,2 3,5	32,4 28,8 19,8 14,4 7,2 3,3	0,143 0,118 0,086 0,058 0,032 0,012	5,3 21,8 43,0 61,6 78,8 92,0
6	NaPO ₃	2,0 5,0 10,0 20,0 50,0 100,0	63,2 53,8 41,7 28,8 12,8 7,9	64,4 52,2 39,5 26,9 14,1 9,1	0,221 0,188 0,146 0,101 0,045 0,019	0,0 0,0 3,3 33,1 70,2 81,4

Так, с ростом соотношения MnO:Na₂O от 1:1 до 1:9, скорость коррозии стали, особенно в области малых концентраций (2-5 мг P₂O₅/л), начинает возрастать и превышает скорость коррозии металла в воде без добавок ингибитора в 1,05 раз, хотя все же остается ниже, чем в растворе полифосфата натрия при тех же концентрациях (таблица 26).

Увеличение концентрации смешанных фосфатов до 100 мг P₂O₅/л, снижает скорость коррозии, хотя степень защитного действия при этом все же не превышает 92%.

Аналогичная картина наблюдается и для коррозионной среды с повышенным содержанием сульфат-ионов (рисунки 37-38). Известный ингибитор - полифосфат натрия в диапазоне концентраций 2-50 мг P₂O₅/л ускоряет скорость коррозии металла (рисунок 37, кривая 2).

Увеличение его содержания до 100 мг P₂O₅/л оказывает ингибирующее действие на коррозионный процесс, хотя степень защиты при этом не превышает 13,5% (рисунок 37). Увеличение содержания оксида марганца в составе смешанного полифосфата снижает скорость коррозии.

$V_{кор}$, мг/см²·сут

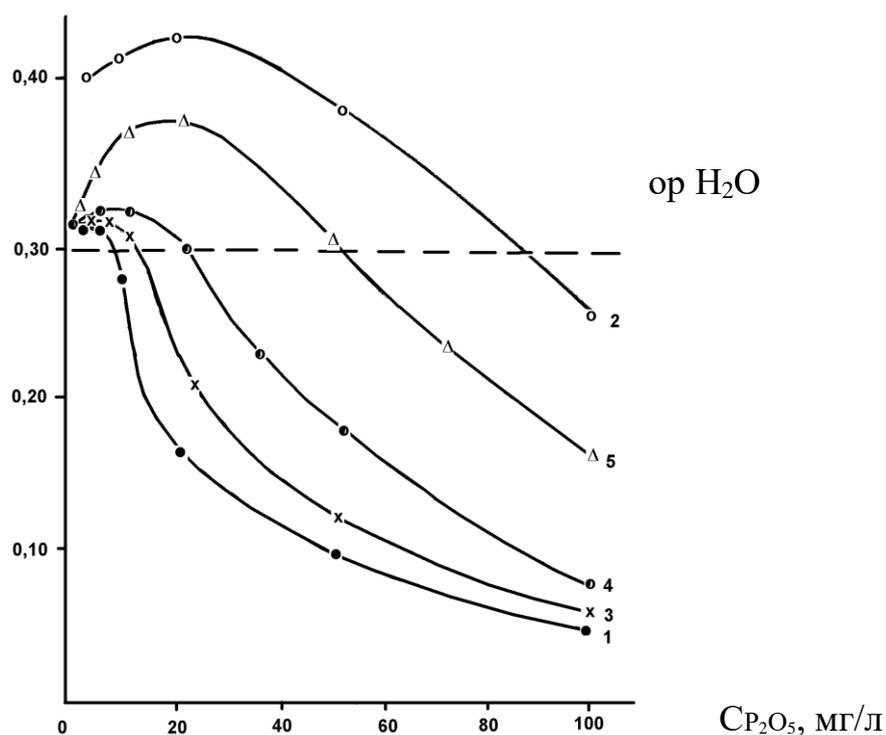


Рисунок 37 – скорость коррозии стали в растворах полифосфата марганца (1), полифосфата натрия (2) и смешанных полифосфатов марганца-натрия. Солесодержание 1000 мг/л. Соотношение $MnO:Na_2O$: 3 – 1:1; 4 - 1:2; 5 – 1:9

Введение оксида кремния в полифосфат марганца, усиливает его ингибирующие свойства и в воде с повышенным содержанием сульфат-ионов (рисунок 38). При этом степень защитного действия в области концентраций 20-100 мг P_2O_5 /л составляет 88-95%, что очевидно обусловлено образованием на поверхности металла защитных пленок сложного состава, препятствующих доступу кислорода к его поверхности.

$V_{кор}$, мг/см²·сут

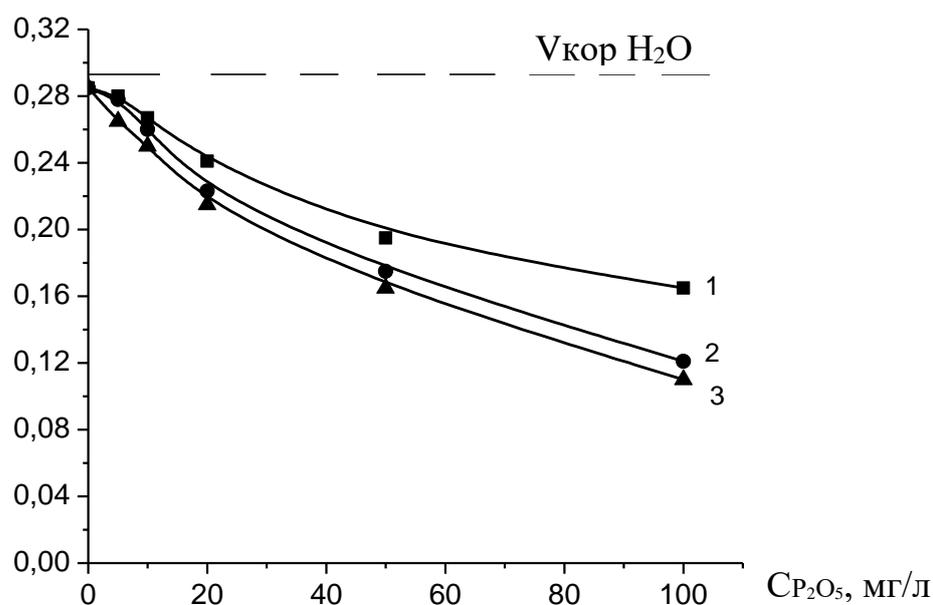


Рис. 38. Скорость коррозии стали в растворах силикополифосфатов марганца. Солесодержание 1000 мг/л. Содержание оксида кремния в фосфате (мол.%): 1- 5,0; 2 – 10,0; 3 – 15,0

Действительно, результаты химического анализа защитных пленок, сформировавшихся на поверхности образцов в растворах поли- и силикополифосфатов марганца, свидетельствуют о присутствии соединений железа и марганца, а также о наличии фосфатов и силикатов (таблица 27). Рентгенофазовый анализ отложений, образовавшихся на стальных образцах в воде без добавок, показал, что они представлены различными железистоокисными соединениями – гетитом (α - $FeO(OH)$), лепидокрокитом (γ - $FeO(OH)$), гематитом (γ - Fe_2O_3) и др. (рисунок 39, кривая 1).

Все отложения, сформировавшиеся на поверхности металла в растворах поли- и силикополифосфатов – рентгеноаморфны (рисунок 39, кривые 2 и 3).

На ИК-спектрах защитных отложений, сформированных в растворах бескремниевых фосфатов, отмечается интенсивная полоса поглощения в области $1080-1180\text{ см}^{-1}$, характеристичная валентным колебаниям концевых групп PO_3 , что свидетельствует о присутствии монофосфатов.

Таблица 27. Химический состав защитных пленок. Концентрация ингибитора 20 мг P_2O_5 /л.

Ингибитор	Содержание компонентов, мас.%					
	Fe_2O_3	MnO	CaO	P_2O_5	SiO_2	$\Sigma(H_2O, CO_2)$
$NaPO_3$	$63,5 \pm 0,2$	0,0	$3,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$	0,0	$30,2 \pm 0,1$
$Mn(PO_3)_2$	$61,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	0,0	$6,3 \pm 0,2$	0,0	$27,4 \pm 0,1$

MnO·P ₂ O ₅ ·SiO ₂ , SiO ₂ = 10 мол. %	55,7±0,2	2,0±0,2	0,0	6,8±0,1	8,8±0,2	26,7±0,1
Вода, контроль	70,6±0,2	0,0	5,3±0,3	0,0	0,0	22,7±0,1

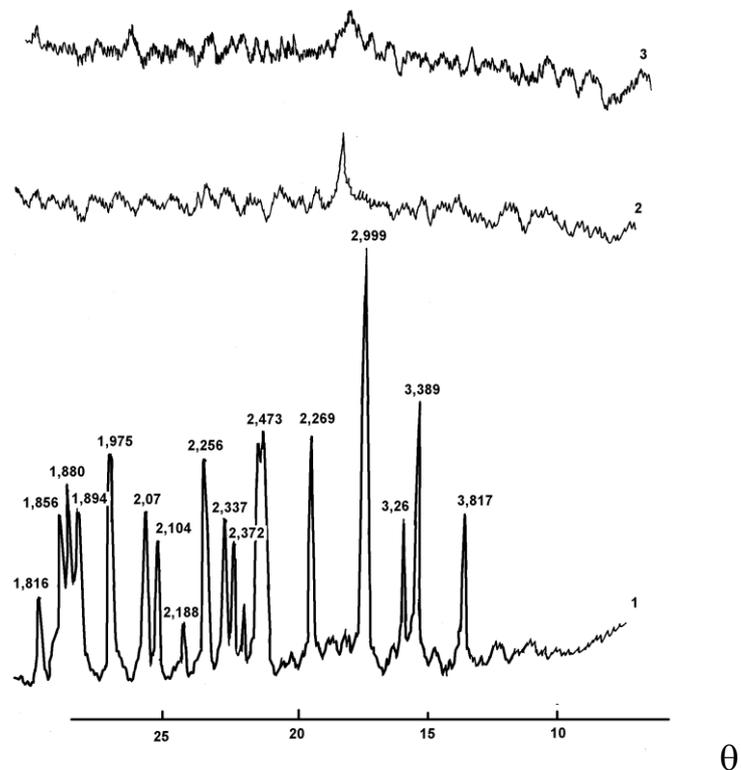


Рис. 39. Рентгенограммы коррозионных отложений, сформировавшихся на поверхности стали (Ст3) в воде (1), полифосфате (2) и силикополифосфате (3) марганца

Кроме того, наблюдаются полосы и плечи в областях $700-750\text{ см}^{-1}$ и $900-950\text{ см}^{-1}$, характеристичных валентным колебаниям Р-О-Р-связи, подтверждающие наличие полимерных форм фосфатов (рисунок 40, кривые 1-2). Практически та же картина наблюдается и на ИК-спектрах отложений, сформированных в растворах силикополифосфатов марганца.

Однако здесь полоса поглощения в области $1080-1180\text{ см}^{-1}$ существенно расширена, кроме того, прослеживается дополнительная полоса поглощения в области 800 см^{-1} , подтверждающая возможное присутствие силикатов (рисунок 40, кривые 3-4).

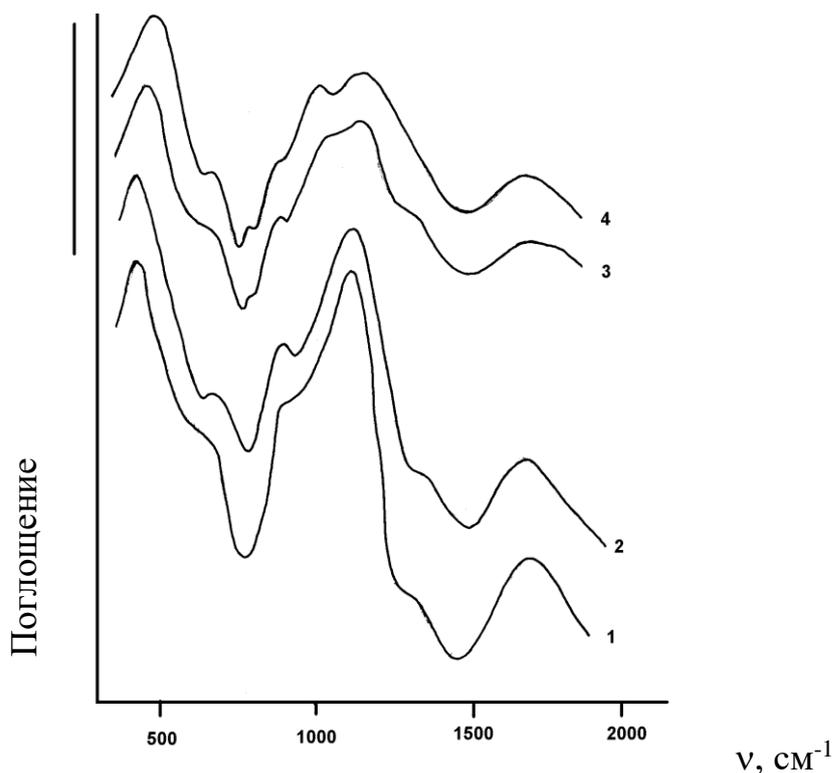
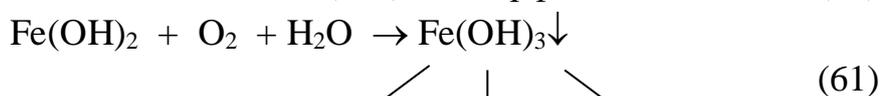
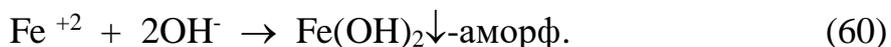


Рис. 40. ИК-спектры коррозионных отложений, сформировавшихся на поверхности стали (Ст3) в растворах поли- и силикофосфатов марганца: 1 – $Mn(PO_3)_3$; 2 – $NaMn(PO_3)_3$, $Na_2O:MnO=1:1$; 3 – $MnO-P_2O_5-SiO_2$ (5 мол.%); 4 – $MnO-P_2O_5-SiO_2$ (10 мол.%)

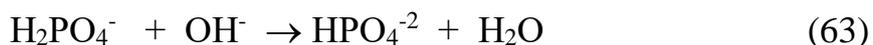
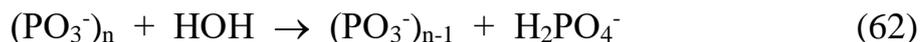
На основании полученных результатов химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа можно выдвинуть следующую гипотезу механизма защитного действия поли- и силикополифосфатов марганца.

В воде без добавок фосфатов образовавшийся в результате коррозионного процесса аморфный гидроксид двухвалентного железа в присутствии растворенного кислорода переходит в гидроксид железа (III), который с течением времени трансформируется в ряд кристаллических оксосоединений трехвалентного железа. Последние формируют на поверхности металла слой, свободно проницаемый для растворенного в воде кислорода, способствуя дальнейшему развитию коррозии:





При добавке в воду с содержанием <500 мг/л полифосфатов марганца происходит их гидролиз с отрывом дигидрофосфатного аниона с конца цепи (классический механизм гидролиза), который, как уже было рассмотрено выше для кальций- и цинксодержащих конденсированных фосфатов, взаимодействуя с гидроксид-ионом, образующимся в результате сопряженной реакции восстановления кислорода при протекании коррозионного процесса, образует гидрофосфатный анион :



Появление гидрофосфат-иона способствует образованию плохо растворимых фосфатов железа и марганца на поверхности защищаемого металла. При этом, образование FeHPO_4 возможно непосредственно на поверхности металла при протекании электрохимической реакции на дефектных участках металла, не покрытых защитной гидроксидной пленкой, тогда как гидрофосфат марганца вероятно сорбируется из объема раствора активными центрами структурно несовершенных участков защитной пленки Fe(OH)_2 . В результате происходит «залечивание» дефектных участков защитного слоя гидроксида железа (II) .

В растворах силикополифосфатов марганца гидролиз происходит вначале по Si–O–P-связям с образованием кремниевой кислоты, образующей с катионами железа плохо растворимые ферросиликаты, как уже было описано выше для силикополифосфатов кальция и цинка. В итоге на поверхности металла формируется защитная пленка, содержащая наряду с гидроксидом, гидрофосфаты и силикаты железа, а также марганца, что и обуславливает высокие ингибирующие свойства разработанных ингибиторов.

Высказанное предположение подтверждается результатами электрохимических исследований. Изменение наклона анодной ветви поляризационных кривых (рисунок 41, кривая 3) и снижение плотности коррозионного тока однозначно свидетельствует об образовании качественно новой по отношению к полифосфату натрия защитной пленки на поверхности металла.

–φ, мВ (ХСЭ)

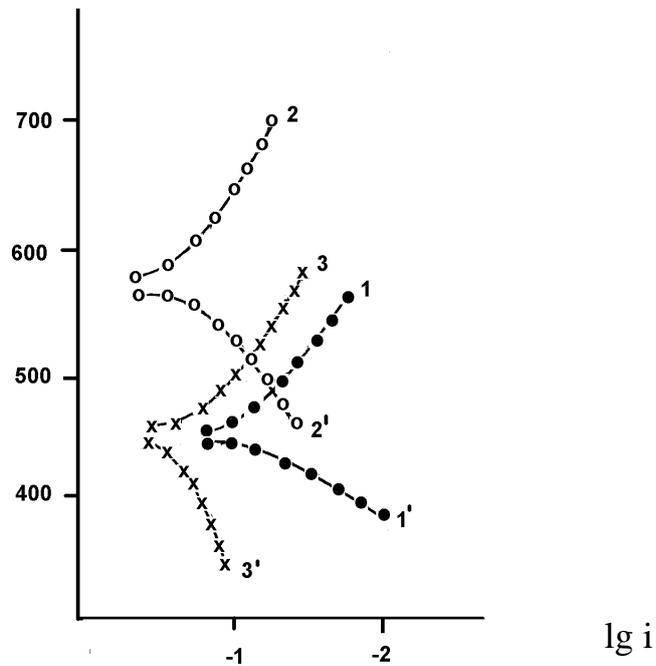


Рис. 41. Катодные (1-3) и анодные (1'-3') поляризационные кривые для стали в растворах поли- и силикополифосфатов марганца при 25°C: 1 - вода без добавок ингибитора; 2 - полифосфат марганца, $C=10,0$ мг $P_2O_5/л$; 3 - силикополифосфат марганца, 10 мол. % SiO_2 , $C=10,0$ мг $P_2O_5/л$

В воде с повышенным содержанием сульфат-ионов в присутствии поли- и силикополифосфатов марганца, также как и в растворах силикополифосфатов цинка и смешанных фосфатов цинка-натрия, при формировании защитных слоев на поверхности металла отмечается образование дифосфатов. 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 42, кривые 2-3), появление которого в растворе, как было установлено выше, связано с изменением механизма гидролиза полифосфатов в присутствии сульфат-ионов. На ИК-спектрах отложений, образовавшихся в воде без добавок ингибиторов, наряду с гидроксидами, наблюдаются полосы поглощения соответствующие сульфату железа (рисунок 42, кривая 1).

Таким образом, в результате анализа приведенных выше экспериментальных данных были выявлены наиболее общие закономерности коррозионных процессов, протекающих на границе раздела фаз металл – раствор модифицированных конденсированных фосфатов кальция, цинка и марганца, заключающиеся в следующем.

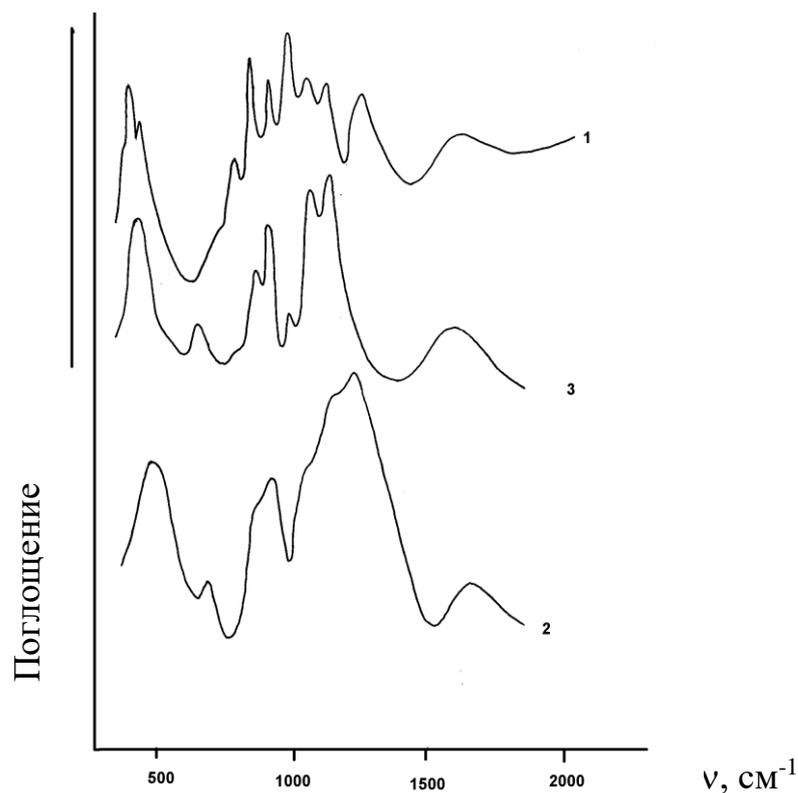


Рис. 42. ИКС отложений, сформировавшихся на поверхности стали (Ст3) в сульфатсодержащих (1000 мг/л Na_2SO_4) водных средах в присутствии силикополифосфатов марганца. Состав коррозионной среды: 1 – 100 мг/л Na_2SO_4 ; 2 – $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (5 мол.%); 3 – $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (10 мол.%)

Установлено, что скорость коррозии металла в водных средах в присутствии модифицированных конденсированных фосфатов зависит как от концентрации исследуемых фосфатов, так и количества и природы модификаторов, введенных в их состав.

Как в пресных водах, так и в водах с повышенным содержанием сульфат-ионов, введение в полифосфат модифицирующей добавки в виде оксида кремния снижает скорость коррозии нелегированной стали в 1,5 – 3 раза в диапазоне концентраций фосфатов 2,0 – 10,0 мг P_2O_5 /л, а при концентрациях 20,0 – 100,0 мг P_2O_5 /л - соответственно на 2 и 3 порядка. При этом, с ростом содержания оксида кремния в стекле степень защитного действия силикополифосфатов увеличивается и при концентрации 100,0 мг P_2O_5 /л достигает 99,9%.

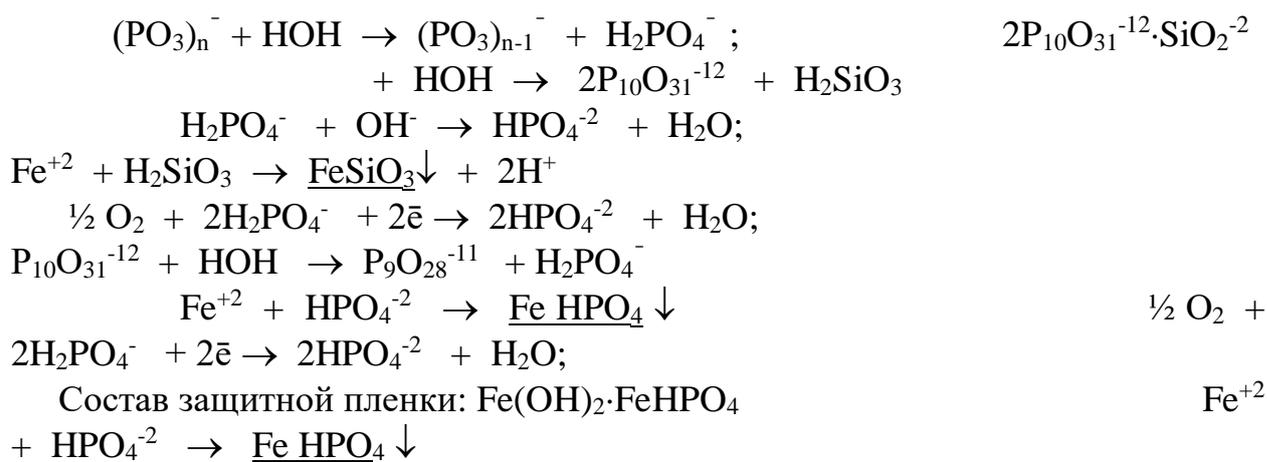
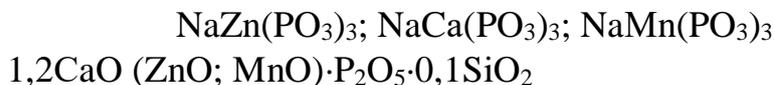
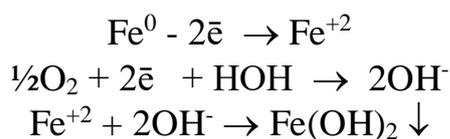
В растворах полифосфатов, модифицированных оксидом натрия, скорость коррозии стали в диапазоне концентраций 2,0 – 10,0 мг P_2O_5 /л возрастает с увеличением содержания модификатора в составе стекла. При соотношениях $\text{MeO}:\text{Na}_2\text{O}$ (где MeO – CaO , ZnO , MnO) > 1:2 скорость коррозии металла в растворах фосфатов при выше указанных концентрациях становится больше,

чем в воде без добавок ингибиторов, но ниже, чем в растворах полифосфата натрия при тех же концентрациях. Степень защитного действия растворов бескремниевых фосфатов кальция, цинка, марганца, модифицированных оксидом натрия, при концентрации 100 мг P_2O_5 /л не превышает 90%.

Ингибирующее действие растворов синтезированных полифосфатов обусловлено образованием на поверхности металла защитных пленок, состав и свойства которых, как было показано выше, определяются природой модифицирующей добавки и гидрохимическими характеристиками коррозионной среды.

В водных средах с содержанием менее 500 мг/л продуктом гидролиза бескремниевых полифосфатов является дигидрофосфатный анион, который взаимодействуя с гидроксид-ионом, одним из продуктов коррозионного процесса, превращается в гидрофосфат. Последний образует с катионами железа, цинка, марганца, кальция и др. плохо растворимые гидрофосфаты соответствующих металлов, которые «залечивают» дефектные участки слоя первичного продукта коррозии - гидроксидами железа (II) и формируют защитный слой на поверхности металла (рисунок 43). В растворах силикополифосфатов в составе защитных пленок, помимо указанных выше соединений, присутствуют также трудно растворимые ферросиликаты. Их образование является результатом адсорбционно-химического взаимодействия оксидов или гидроксида железа(II) с силикатными ионами, присутствующими в растворе вследствие гидролиза Si–O–P-связей (рисунок 43).

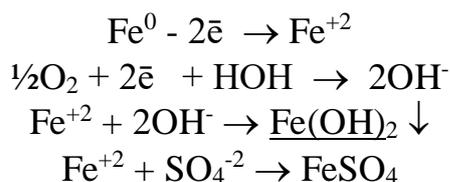
В водных средах с повышенным содержанием сульфат-ионов продуктом гидролиза бескремниевых полифосфатов является не только дигидро-, но и дифосфатный анион. В результате его взаимодействия с присутствующими в растворе катионами двухвалентных металлов образуются плохо растворимые дифосфаты железа, цинка, марганца. Их наличие в составе защитных пленок увеличивает эффективность ингибирующего действия синтезированных полимерных фосфатов (рисунок 44). Ингибирующий эффект силикополифосфатов в водных средах с повышенным содержанием сульфат-ионов еще выше не только за счет образования плохо растворимых ферросиликатов, но и в результате увеличения содержания в растворе дифосфат-ионов, являющихся продуктом гидролиза деполимеризованных оксидом кремния фосфатных цепей (рисунок 44).



состав защитной пленки: $\text{Fe(OH)}_2 \cdot \text{FeHPO}_4 \cdot \text{FeSiO}_3$

Состав

Рисунок 43 – Механизм ингибирующего действия модифицированных полифосфатов в водных средах с солесодержанием < 500 мг/л



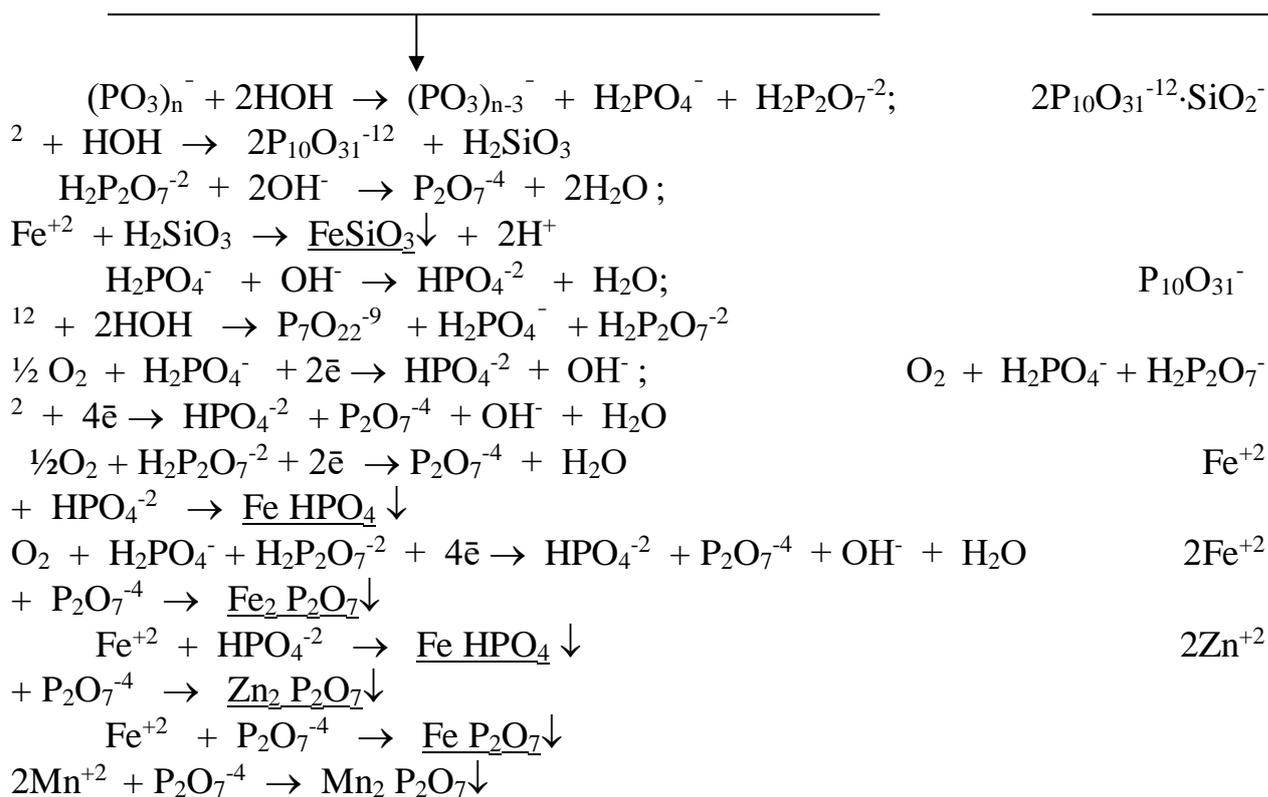
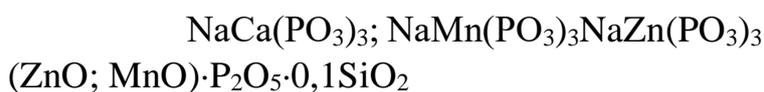


Рисунок 44 – Механизм ингибирующего действия модифицированных полифосфатов в водных средах с повышенным содержанием сульфат-ионов (1000 мг/л)